

ESTUDO DO ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE SIMETRIA NÃO PLANAR

AUTOR*

LUIZ SÉRGIO SOARES DA SILVA

Orientador :

SÉRGIO EDUARDO MICHELIN

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

UFSC - Florianópolis

julho de 2009

[†]Este trabalho contou com apoio financeiro da Capes.

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu pai Joaquim(Quincas de Sabiela, Quincas Pulinho, Quincas Pai, Quincas....) que perdura pela vontade de viver, minha mãe Anita que sempre acalentou meus temores, minha esposa Fabiane que incondicionalmente sempre me acompanhou, ao meu filho Otávio que renovou minha existência com um sopro de vida, meus irmãos e irmãs, e a todas as pessoas que me ajudaram neste período.

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade. Minha família, que sempre me apoiou, meu orientador, que com muita paciência conseguiu me conduzir neste trabalho, aos professores, que sempre contribuíram para o aprimoramento de meus conhecimentos e a minha esposa, que sempre esteve presente nos bons e nos maus momentos. Agradeço também a Deus, por ter guiado meus passos até aqui. Agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho e que eu não citei. A todos o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

<i>Lista de Abreviaturas</i>	vi
<i>Lista de Figuras</i>	vii
<i>Resumo</i>	viii
<i>Abstract</i>	ix
<i>Introdução</i>	9
1. TEORIA GERAL DO ESPALHAMENTO	11
1.1 Fenomenologia do Espalhamento	11
1.2 Seção de Choque	13
1.3 Equações de Espalhamento	14
1.4 Método das Ondas Parciais	19
1.5 Equações de Lippmann-Schwinger	22
2. APROXIMAÇÕES E MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DO ALVO .	26
2.1 A Equação de Schrödinger para Sistema de Muitos Corpos	26
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	28
2.3 Aproximação de Hartree	30
2.4 Aproximação de Hartree-Fock	30
3. O POTENCIAL DE INTERAÇÃO	32
3.1 Potencial Estático	33
3.2 Potencial de Troca	36
3.3 Potencial de Correlação-Polarização	38
4. METODOLOGIA USADA	40
4.1 Método Variacional de Schwinger Iterativo Adaptado	40
4.2 Método da onda Distorcida Adaptado	44

4.3	Seção de Choque Diferencial	47
4.3.1	Teoria para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas Lineares . .	47
4.3.2	Teoria para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas não Planares	50
5.	MODELOS TEÓRICOS E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS	60
5.1	Descrição dos Programas Computacionais usados	61
5.2	Método Comparativo Usado	65
5.2.1	Método das Frações Continuadas (MCF)	65
5.2.2	Descrição Teórica do MCF	66
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
6.1	Espalhamento Eletrônico por Molécula de Fluorometano (CH_3F)	72
6.1.1	A Função de Onda Molecular	73
6.1.2	Seção de Choque Diferencial Elástica	73
6.2	Espalhamento Eletrônico por Molécula de Metano (CH_4)	75
6.2.1	A Molécula de Metano (CH_4)	75
6.2.2	A Função de Onda Molecular	76
6.2.3	Seção de Choque Diferencial Elástica	79
6.2.4	Representação da Simetria T_d do CH_4 na forma redutível C_{2V} . . .	81
6.2.5	Resultados para Seção de Choque Diferencial e Integral de Ex- citação Eletrônica do CH_4	83
	<i>Conclusão</i>	97
	<i>Bibliografia</i>	100

LISTA DE ABREVIATURAS

SCD	Seção de choque diferencial
SCI	Seção de choque integral
BF	Sistema de coordenadas do corpo
BES	Funções de Bessel
FORTTRAN	Formula Translation
GAMESS	General Atomic and Molecular Electronic-Structure System
HF	Hartree-Fock
LF	Sistema de coordenadas do laboratório
MCF	Método das frações continuadas
MOD	Método das Ondas Distorcidas
RHF	Hartree-Fock Restrito
SE	Estático-troca
SMC	Schwinger Multicanal
STP	Potencial estático
MVSI	Método Variacional de Schwinger Iterativo

LISTA DE FIGURAS

1.1 Diagrama esquemático representando um típico experimento de espalhamento.....	12
1.2 Diagrama esquemático das condições de contorno da função de onda.....	18
5.1 Fluxograma dos programas usados nos cálculos computacionais	62
6.1 Figura da Geometria para a molécula CH_3F	73
6.5 Figura dos elementos de simetria comuns ao CH_4	83
6.7 Figura de algumas operações de simetria do CH_4	84

Resumo

No presente estudo investigamos as excitações eletrônicas da molécula do metano. As seções de choque diferenciais foram calculadas na faixa de energia de 10.86eV a 100eV. O método variacional de Schwinger iterativo combinado com o método da onda distorcida (MOD) foi estendido para simetrias redutíveis ao grupo puntual C_{2v} , para estudar a excitação eletrônica em alvos poliatômicos não planares por impacto de elétrons. Especificamente, calculamos as seções de choque diferencial e integral para a transição ($1t_2 \rightarrow 3sa_1$) que conduz ao estado final tipo tripleto, em moléculas de CH_4 e comparamos os resultados obtidos com dados experimentais e teóricos disponíveis.

Abstract

In this study, the electronic excitation of molecules of methane by electron-impact has been investigated. We report the differential cross sections for the electronic excitation in the energy range from 10.86eV to 100eV. The Schwinger variational iterative method (SVIM) combined with the distorted-wave approximation (DWA) is extended to the symmetries reducible to the C_{2V} , in order to study the electronic excitation of a non-planar polyatomic target by electron impact. Specifically, differential and integral cross sections for the ($1t_2 \rightarrow 3sa_1$) triplet transitions in CH_4 molecules are calculated and compared with the reported experimental or theoretical data.

INTRODUÇÃO

Os fenômenos atômicos das colisões são de importância fundamental no estudo da física atômica e molecular. Colisões de elétrons por moléculas são processos comuns em física atômica e molecular. Em vista deste fato, está havendo nos últimos anos um grande aumento no interesse deste tipo de interação. Este fato é devido, principalmente, a importância de seções de choque que resultam dessas colisões em várias aplicações de estudos atuais tais como: Astrofísica [1], Física dos Lasers [2], modelamento de plasmas [3] utilizado em indústrias microeletrônicas de semicondutores, estudo de química ambiental [4], etc. Parte deste crescente interesse, também, vem do fato que nas últimas décadas houve um enorme avanço na tecnologia dos computadores, em especial nas áreas envolvidas no aumento da velocidade dos cálculos e memórias computacionais mais eficientes e com aumento na capacidade de armazenamento de dados. Isto fez com que o computador se tornasse uma importante ferramenta de investigação dos problemas científicos possibilitando assim estudar sistemas que antes eram impossíveis devido a falta desta tecnologia. Para todas as aplicações nas áreas de estudo mencionadas anteriormente, se faz necessária a compreensão da dinâmica de colisão de elétrons com sistemas atômicos, moleculares e iônicos. Apesar dos esforços experimentais e teóricos para se entender a dinâmica da excitação eletrônica de moléculas por impacto de elétrons a baixas energias, principalmente quando a excitação envolve camadas internas dos átomos, existe ainda apenas um pequeno número de cálculos *ab initio* da seção de choque de excitação eletrônica por impacto de elétrons para algumas moléculas disponíveis na literatura.

A despeito do grande número de teorias que são mostradas na literatura com a finalidade de se calcular as seções de choque na colisão de elétrons por moléculas, o método das ondas distorcidas MOD, um método *ab initio* mais simples computacionalmente, tem obtido sucesso nos cálculos de seção de choque de excitação eletrônica e parâmetros de coerência e correlação, quando aplicado a alvos atômicos leves na faixa de energias altas e intermediárias do elétron incidente [5, 6, 7].

O objetivo do presente trabalho de pesquisa é aplicar o método variacional de Schwinger iterativo (MVISI) adaptado para a obtenção das funções de onda incidente e espalhada no espalhamento inelástico de moléculas que possuam simetria não planar e pertencentes ao grupo puntual de simetria T_d ou que através de operações de simetria possam ser redutíveis ao caso C_{2v} , fazendo uso de um potencial de troca não-local exato. Em seguida utilizaremos o método das ondas distorcidas (MOD) igualmente adaptado para calcular as seções de choque diferencial e integral de excitação eletrônica, onde a matriz de transição T , na aproximação da onda distorcida, será obtida a nível de dois canais desacoplados. Propomos estudar principalmente transições eletrônicas tanto a partir de camadas de valência, como a partir de camadas internas mais ligadas aos átomos, onde este último item tem sido feito com sucesso no caso de moléculas de simetria linear [8].

Particularmente, a molécula poliatômica metano (CH_4), pertencente ao grupo de simetria puntual T_d , tem sido alvo de vários estudos, tanto teóricos [9, 10, 11] quanto experimentais [12, 13, 14] envolvendo cálculo de seções de choque elásticas por impacto de elétrons. Na parte envolvendo excitações eletrônicas, por impacto eletrônico, existem poucos dados tanto teóricos quanto experimentais. Mesmo estes conjuntos de dados, não concordam muito bem entre si, o que significa que ainda existe espaço para uma análise teórica mais detalhada. Com base neste fato, propomos neste trabalho uma aplicação do MOD para obter seções de choque diferenciais inelásticas e também as seções de choque integrais inelásticas para cada excitação.

O projeto envolve o desenvolvimento teórico de expressões associadas ao cálculo das matrizes de transição do processo, bem como o desenvolvimento de códigos computacionais para o cálculo numérico das quantidades de interesse. Para tal, contaremos com os pacotes de programas G.A.M.E.S.S. [15, 16] e A.L.C.H.E.M.Y. [17] na geração das funções de onda e polarizabilidades, à nível da aproximação de Hartree-Fock da molécula. Adaptações serão feitas no pacote de programas de ondas distorcidas, para adaptá-lo às moléculas de simetrias não planares, e deixar o programa apto para realizar os cálculos das seções de choque no espalhamento eletrônico elástico e inelástico. A motivação do projeto é a geração de dados inéditos, que possam ser diretamente comparados com os poucos resultados apresentados na literatura. Esperamos que estes dados contribuam para um melhor entendimento da dinâmica colisional nestes tipos de alvo, como também estimulem os pesquisadores, a produzirem mais dados experimentais do processo de excitação eletrônica de moléculas que possuam simetria não planares, por impacto de elétrons.

1. TEORIA GERAL DO ESPALHAMENTO

Esse capítulo tem como finalidade apresentar o formalismo [18, 19] da mecânica quântica usado para descrever o espalhamento sofrido por um feixe de partículas (elétrons) que incide sobre um alvo (molécula). Também são mostradas as definições e expressões que estão relacionadas com este fenômeno.

1.1 Fenomenologia do Espalhamento

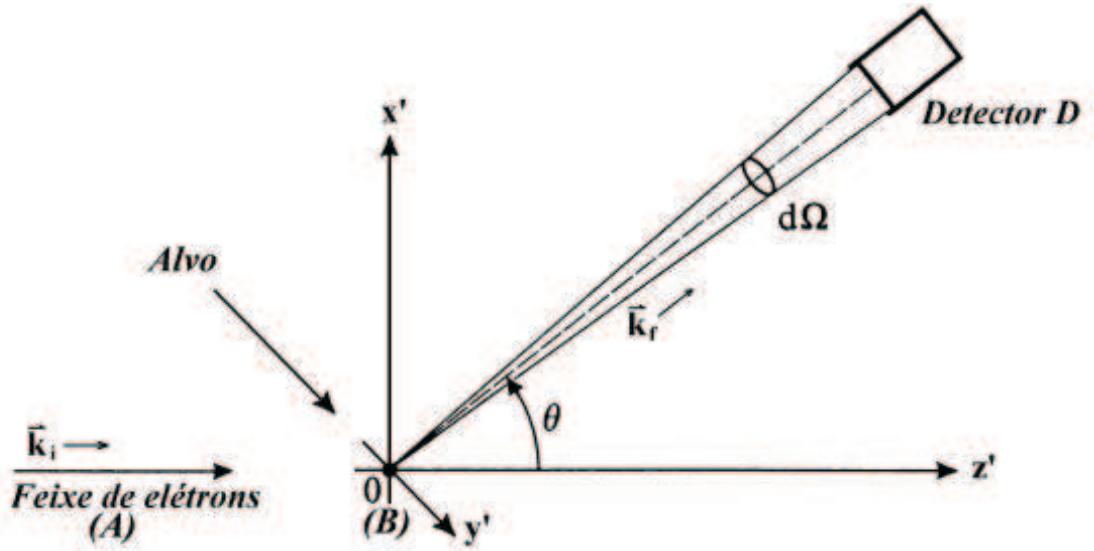


Fig. 1.1: Representação de um típico experimento de espalhamento.

Vamos considerar um típico experimento de colisão como o apresentado na fig.1.1, onde temos um feixe de partículas (elétrons) de baixa intensidade. Desta forma a interação entre as partículas incidentes é desprezada. O Feixe é homogêneo, colimado e monoenergético, que incide diretamente em um alvo, interage com o mesmo sofrendo espalhamento num ângulo θ e por fim sendo coletado por um detector situado distante do alvo. O alvo deve possuir dimensões suficientemente pequenas de modo que se possa desprezar a probabilidade de espalhamento múltiplo da partícula incidente. Também a

distância entre as partículas espalhadoras que constituem o alvo, deve ser muito maior que o comprimento de onda de "de Broglie" das partículas do feixe incidente, com o intento de que se possa negligenciar a coerência efetiva entre a onda espalhada e cada um dos centros espalhadores.

Vários fenômenos possíveis permitidos pelas leis de conservação podem ocorrer durante esse processo.

1. Espalhamento Elástico

Duas partículas A e B são simplesmente espalhadas sem que ocorra nenhuma mudança em seus estados quânticos internos. Este processo podemos representar a situação por:

$$A + B \rightarrow A + B.$$

2. Espalhamento Inelástico

As duas partículas A e B sofrem uma alteração do seu estado quântico interno durante o processo de colisão. Denotados por A' e B' esses novos estados internos, podemos descrever a situação como:

$$A + B \rightarrow A' + B'.$$

3. Reações

O sistema inicial A + B é reestruturado em um novo sistema composto por partículas diferentes, ou seja:

$$A + B \rightarrow C + D \quad \text{ou}$$

$$A + B \rightarrow C_1 + C_2 + \dots C_n.$$

4. Captura

Neste processo o sistema inicial A + B é reduzido a uma única partícula, por exemplo C. Este processo pode ser representado como:

$$A + B \rightarrow C.$$

Este processo ocorre na recombinação de íons positivos, na formação de íons nega-

tivos e em casos de ressonância.

1.2 Seção de Choque

Consideremos a situação experimental descrita na fig 1.1 onde N_A partículas por unidade de tempo incidem sobre um alvo onde a área da secção reta é descrita por S . O fluxo ϕ_{inc} de partículas incidentes relativo ao alvo por unidade de tempo é descrito por:

$$\phi_{inc} = \frac{N_A}{S}. \quad (1.1)$$

Denotaremos por N_{tot} o número total de partículas N_A que interagem por unidade de tempo com o alvo, e n_B como o número de centros espalhadores na superfície S , assim podemos escrever:

$$N_{tot} \propto \phi_{inc} n_B. \quad (1.2)$$

Como não é feita distinção sobre o tipo de interação nem a região do espaço onde observa-se as partículas interagentes, \propto a constante de proporcionalidade em (1.2) é definida como a secção de choque absoluta σ_{tot} , sendo assim temos:

$$\sigma_{tot} = \frac{N_{tot}}{\phi_{inc} n_B}. \quad (1.3)$$

Desta forma, *define-se a seção de choque de um dado evento como a razão entre o número de eventos observados por unidade de tempo por centro espalhador e o fluxo de partículas incidentes sobre o alvo.*

A expressão (1.3) para seção de choque proporciona informações experimentais de partículas que colidem. Entretanto se desejarmos mais detalhes da natureza dessas in-

terações devemos obter e estudar seções de choque diferenciais (SCD). Para tanto devemos nos interessar pela direção do espalhamento destas partículas, sendo assim é necessário a definição de um sistema de coordenadas ou estrutura de referência. No caso experimental o evento(espalhamento) é descrito por um referencial fixo, onde a origem do sistema de coordenadas é coincidente com o centro de massa do sistema projétil-alvo no momento da colisão. É de uso comum definir o eixo Z como o da direção do feixe de partículas incidentes. Este sistema descrito é denotado como sistema de laboratório. Já nos estudos teóricos, o sistema de referência é fixo na molécula sendo usual fazer com que o eixo Z coincida com o eixo principal de simetria do alvo(molécula), e a origem do sistema é o seu centro de massa.

1.3 *Equações de Espalhamento*

Vamos seguir o método da independência temporal, que supõe que o feixe incidente (elétrons) tenha sido representado por um longo tempo, fazendo com que dessa forma todo o sistema atinja o estado estacionário, gerado pela soma dos estados contínuos do projétil (elétron) com os estados do alvo (molécula). O objetivo deste método é a determinação das autofunções do operador Hamiltoniano do sistema, usando uma formulação que não dependa do tempo, mas apenas das suas coordenadas espaciais. Vamos considerar o espalhamento não relativístico de uma partícula sem spin de massa m por um potencial central $V(r)$, onde r é a coordenada espacial medida em relação ao centro de massa da molécula.

Sendo $\Psi(\vec{r})$ a função de onda do elétron incidente, a equação de Schrödinger independente do tempo do sistema é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (1.4)$$

onde E representa a energia da partícula dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.5)$$

sendo que:

$$\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i = m \vec{v}_i \quad e \quad \vec{p}_f = \hbar \vec{k}_f = m \vec{v}_f, \quad (1.6)$$

neste trabalho vamos considerar a notação (i) e (f) para o estado inicial e final respectivamente, assim temos nas expressões acima; \vec{p} o momento, \vec{k} o vetor de onda e \vec{v} a velocidade da partícula.

Inserindo o potencial reduzido na forma;

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}), \quad (1.7)$$

podemos reescrever a equação de Schrödinger independente do tempo (1.4) como:

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = 0. \quad (1.8)$$

A seguir admitiremos que o potencial decaia a zero mais rápido que $1/r$, para valores de r fora de uma certa região do espaço limitada por r_0 . Desta forma pode-se desprezar a função $U(\vec{r})$ fora desta certa região, que está limitada pelo potencial [20]. Sendo assim temos:

$$U(\vec{r}) \approx zero \quad se \quad |r| > r_0. \quad (1.9)$$

Neste caso, a função de onda de espalhamento denotada por $\Psi_{k_i}^+(\vec{r})$, satisfaz a equação de Schrödinger para partícula livre.

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 \right] \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (1.10)$$

e para esta região podemos escrever:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\approx} \Psi_{inc}(\vec{r}) + \Psi_{esp}(\vec{r}), \quad (1.11)$$

onde $\Psi_{inc}(\vec{r})$ e $\Psi_{esp}(\vec{r})$ representam respectivamente as funções de onda da partícula incidente e da partícula espalhada. Sendo as partículas incidentes monoenergéticas e estejam na direção do vetor de onda \vec{k}_i , o feixe incidente pode ser representado pela onda plana:

$$\Psi_{inc}(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) = A \exp(ikz), \quad (1.12)$$

onde A na expressão acima é uma constante de normalização arbitrária. Sendo que o número de partículas por unidade de volume é dado por $|\Psi_{inc}|^2 = A$ e que cada partícula tem uma velocidade $\vec{v} = \hbar \vec{k}/m$, o fluxo incidente é:

$$F = v|A|^2. \quad (1.13)$$

Distante do espalhamento, a função de onda espalhada representa um fluxo de partículas do centro espalhador (molécula). Portanto tem a forma de uma função de onda esférica emergente (fig. 1.2), e a amplitude de espalhamento depende de \vec{r} e de \vec{k} .

Pode-se escrever a relação:

$$\Psi_{esp}(\vec{r}) = Af(\vec{k}, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \quad (1.14)$$

onde θ e ϕ são os ângulos polares de r , com relação ao eixo z (direção de incidência) e f é denotada amplitude de espalhamento. A função $\Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r})$ é uma solução

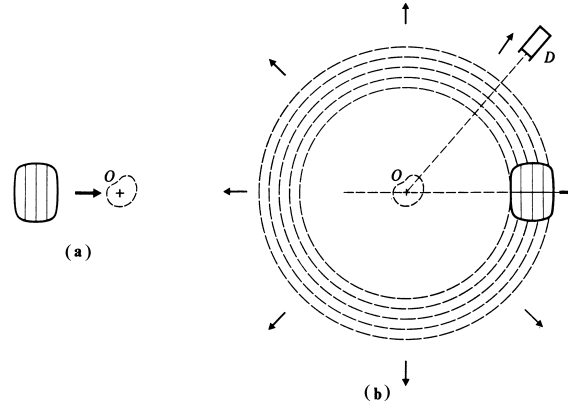


Fig. 1.2: Figura esquemática das condições de contorno da função de onda. a) Onda plana incidente. b) Ondas esféricas emergentes e onda plana

assintótica (*para r grande*) da equação de Schrödinger da partícula livre (1.10), de modo que na região de r grande a função de onda $\Psi_{k_i}^+(\vec{r})$ tem que satisfazer a seguinte condição assintótica de contorno:

$$\Psi_{k_i}^+(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \approx A \left[e^{(i\vec{k}_i \vec{r})} + f(\vec{k}, \theta, \phi) \frac{e^{i\vec{k} \vec{r}}}{r} \right]. \quad (1.15)$$

Vamos usar a definição de seção de choque dada anteriormente em (1.3), para introduzir o conceito de seção de choque diferencial (SCD). Na fig 1.1, seja dN o número de partículas N_A espalhadas por unidade de tempo em um ângulo sólido $d\Omega$, dentro de uma dada direção (θ, ϕ) . Assim para um alvo extremamente delgado, temos:

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi). \quad (1.16)$$

Tanto a (SCD) quanto a equação (1.15) dependem do ângulo sólido, assim podemos obter uma relação entre as expressões através da probabilidade de densidade de corrente radial associada com a equação de Schrödinger, definida por:

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi^*(\vec{r}) [\vec{\nabla}_r \psi(\vec{r})] - [\vec{\nabla}_r \psi^*(\vec{r})] \psi(\vec{r}) \right\}, \quad (1.17)$$

$$\vec{j}(\vec{r}) = \text{Re} \left[\frac{\hbar}{2mi} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r \psi(\vec{r}) \right]. \quad (1.18)$$

Substituindo a expressão (1.14) na (1.18) obtemos a corrente radial correspondente para os valores de r grande que é dada por:

$$\vec{j}_{esp}(\vec{r}) = |A|^2 v |f(k, \theta, \phi)|^2 \frac{1}{r^2}, \quad (1.19)$$

onde os termos de ordem mais alta em $1/r$ foram desprezados, assim a seção de choque diferencial (SCD) esta relacionada com o módulo quadrado da amplitude de espalhamento por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (1.20)$$

A expressão (1.20) é valida para espalhamentos elásticos, em espalhamentos inelásticos onde $|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_f|$ temos:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(k, \theta, \phi)|^2. \quad (1.21)$$

Feitas estas colocações podemos concluir de modo geral, através da equação (1.21) que o objetivo teórico fundamental é estabelecer um modelo para processos de colisão que nos permita calcular a amplitude de espalhamento $f(k, \theta, \phi)$.

A seção de choque integral (SCI), para o espalhamento elástico, é obtida através da integração sobre todos os ângulos sólidos, assim temos:

$$\sigma_{tot} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (1.22)$$

Com o formalismo descrito neste capítulo e através das equações (1.21) e (1.22) pode-se calcular a seção de choque diferencial (SCD) e integral (SCI).

1.4 Método das Ondas Parciais

O método das ondas parciais (chamado também de expansão em único centro) teve sua primeira aplicação ao problema do espalhamento quântico por Faxén e Holtzmark [21, 22] em 1927. O objetivo deste método é converter a equação diferencial parcial (1.4), em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, cujas técnicas de resolução já são bem conhecidas. Nesta seção veremos o formalismo descrito por Joachain [18] para o método das ondas parciais.

A amplitude de espalhamento e a seção de choque são determinadas pelo comportamento assintótico de uma função de onda estacionária espalhada. Esta propriedade é usada para se obter explicitamente a amplitude de espalhamento e a seção de choque, onde o potencial $V(r)$ é central (depende somente de r), neste caso a solução da equação de Schrödinger (1.4) pode ser separada em duas partes, angular e radial. Aqui é descrito o comportamento da solução radial assintótica.

Consideremos o espalhamento de uma partícula sem spin de massa m , por um potencial $V(r)$, o operador Hamiltoniano é escrito como:

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r), \quad (1.23)$$

onde L é o operador momento angular orbital dado por:

$$L^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (1.24)$$

como

$$\left[H, L^2 \right] = \left[H, L_z \right] = 0, \quad (1.25)$$

porque os operadores H , L^2 e L_z comutam, podemos olhar para as auto-funções comuns a estes três operadores, portanto podemos expandir a função de onda espalhada $\Psi_{\vec{k}_i}^+$ em ondas parciais correspondendo a valores dos números quânticos ℓ e m como:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} C_{\ell m}(k) R_{\ell m}(k, r) Y_{\ell m}(\theta, \phi), \quad (1.26)$$

onde $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos. Aqui temos explicitamente mostrado a dependência da função $\Psi_{\vec{k}_i}^+$, da função radial $R_{\ell m}$ e dos coeficientes de expansão $C_{\ell m}$ com o número de onda $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$. O método das ondas parciais possibilita a escolha vantajosa da expansão (1.26) com o objetivo de se obter a expressão conveniente da amplitude de espalhamento.

Primeiro, podemos notar que usando a expansão (1.26) na equação de Schrödinger independente do tempo temos:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) + \\ + V(r) \Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}) = E \Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}), \end{aligned} \quad (1.27)$$

e usando a equação (1.23) e

$$L^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \ell(\ell + 1) \hbar^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (1.28)$$

é obtido:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr}) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] R_{\ell}(k, r) + V(r) R_{\ell}(k, r) = E R_{\ell}(k, r), \quad (1.29)$$

onde é escrito $R_\ell(k, r)$ ao invés de $R_{\ell m}(k, r)$, pois não há dependência sobre o número quântico magnético m na parte radial.

É conveniente usar uma nova função, tal como:

$$u_\ell(k, r) = rR_\ell(k, r), \quad (1.30)$$

e introduzir o potencial reduzido $U = 2mV/\hbar^2$. A nova equação radial que é obtida da equação (1.29) é então:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] u_\ell(k, r) = 0. \quad (1.31)$$

Analizando o caso de uma partícula livre, para r grande, ou seja, o potencial tende a zero quando r tende a infinito [23, 24], substituímos $U(r) = 0$ na equação (1.31), obtemos como solução:

$$u_\ell(k, r) = A_\ell(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2}\pi\ell \right], \quad (1.32)$$

onde $A_\ell(k)$ uma constante que depende de k .

Considerando que o comportamento de um potencial dentro de uma região “a” é significativo e fora é desprezível, para r grande, podemos desprezar $U(r)$ e $\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$ na equação (1.31). Certamente podemos deduzir que a forma será uma onda plana, especificamente:

$$u_\ell(k, r)_{r \rightarrow \infty} = A_\ell(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2}\pi\ell + \delta_\ell(k) \right], \quad (1.33)$$

sendo $\delta_\ell(k)$ chamada de diferença de fase, que surge pelo fato da função radial ser uma combinação das ondas incidente e emergente.

Comparando as soluções (1.33) e (1.32), podemos notar que o efeito do potencial provoca uma mudança de fase na solução assintótica (1.31), como indica a expressão (1.33).

Desta forma a diferença de fase $\delta_\ell(k)$, está relacionada ao cálculo da amplitude de espalhamento, que pode ser escrita como:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left\{ \exp [2i\delta_\ell(k)] - 1 \right\} P_\ell(\cos \theta), \quad (1.34)$$

e a seção de choque total é dada por:

$$\sigma_{tot}(k) = 2\pi \int |f(k, \theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (1.35)$$

Fazendo a integração em θ , obtemos:

$$\sigma_{tot}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell(k). \quad (1.36)$$

1.5 Equações de Lippmann-Schwinger

A equação de *Schrödinger* independente do tempo (1.8) que descreve o movimento do elétron em um potencial pode ser reescrita como:

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 \right] \Psi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \Psi(\vec{r}). \quad (1.37)$$

A equação (1.37) também pode ser representada na forma integral [18, 25], conhecida como equação de *Lippmann-Schwinger*, dada por:

$$\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d(\vec{r}'). \quad (1.38)$$

Considerando que a onda incidente $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ na equação (1.38) para o potencial de espalhamento é do mesmo tipo de onda plana da equação (1.12), vamos representá-la agora por:

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}, \quad (1.39)$$

sendo solução da equação homogênea do espalhamento, a equação de onda da partícula livre:

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 \right] \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = 0, \quad (1.40)$$

e $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green da partícula livre, de forma que:

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 \right] \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (1.41)$$

onde $\delta(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função delta de Dirac. Usando convenientemente a representação integral da função delta dada por:

$$\delta(\vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}, \vec{r}')} d\vec{K}', \quad (1.42)$$

obtemos para a função de Green a representação integral:

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}, \vec{r}')}}{k'^2 - k^2} d\vec{K}'. \quad (1.43)$$

O integrando na equação (1.43) possui pólos em $k' = \pm k$, assim se faz necessário uma regra que evite estas singularidades e dar um significado à integral. A remoção desses pólos é obtida com a condição de contorno do potencial $V(\mathbf{r})$ tender a zero mais rapidamente do que r^{-1} , com $r \rightarrow \infty$. Ao retirar esta singularidade, garantimos que a função de Green satisfaz a condição assintótica sobre a função $\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ da equação (1.15).

Assim encontra-se a função de Green para a solução do problema [18] na forma:

$$G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (1.44)$$

Com a função de Green acima, obtemos a equação de Lippmann-Schwinger na forma:

$$\Psi_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r}) = \Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) + \int G_0^\pm(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^\pm(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (1.45)$$

sendo que o sinal (+) refere-se a uma onda esférica emergente e o sinal (-) a uma onda esférica convergente.

Da comparação entre as equações (1.45) e (1.15), pode-se obter a representação integral da amplitude de espalhamento [18]:

$$f = -\frac{1}{4\pi} \int e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} U(\vec{r}') \Psi_{\vec{k}_i}^+(\vec{r}') d(\vec{r}'), \quad (1.46)$$

ou na notação de Dirac, utilizando a equação (1.39),

$$f = -2\pi^2 \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle = -2\pi^2 T_{fi}, \quad (1.47)$$

com o elemento de matriz de transição T_{fi} definido como:

$$T_{fi} = \langle \Phi_{\vec{k}_f} | U | \Psi_{\vec{k}_i}^+ \rangle. \quad (1.48)$$

A seção de choque diferencial dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i\rightarrow f} = 4\pi^4 |T_{fi}|^2. \quad (1.49)$$

Assim , podemos concluir que o cálculo da matriz de transição é o ponto principal do problema do espalhamento.

2. APROXIMAÇÕES E MÉTODOS PARA DESCRIÇÃO DO ALVO

O ponto de partida na teoria que envolve estruturas moleculares é a resolução da equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para um sistema composto de núcleos e elétrons. De uma forma geral a equação de Schrödinger é construída facilmente para um sistema de muitos corpos. No entanto, não é possível resolvê-la diretamente além dos sistemas mais simples sem a utilização de algum tipo de aproximação.

Neste capítulo será apresentado de forma abreviada algumas aproximações e métodos utilizados para o cálculo das funções de ondas moleculares que foram desenvolvidos ao longo dos anos por diversos pesquisadores de áreas afins, por exemplo [20, 26, 27, 28]

2.1 A Equação de Schrödinger para Sistema de Muitos Corpos

A equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo para um conjunto de elétrons e núcleos pode ser representada como:

$$\{H - E\}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \{T + V_{e-e} + V_{e-nu} + V_{nu-nu} - E\}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0, \quad (2.1)$$

onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda do sistema, sendo o Hamiltoniano H dado por:

$$H = T + V_{e-e} + V_{e-nu} + V_{nu-nu}. \quad (2.2)$$

Na equação (2.1) E representa a energia total do sistema, T representa a energia

cinética dos elétrons e dos núcleos, V_{e-e} , V_{e-nu} e V_{nu-nu} representam respectivamente a energia potencial devido à interação: elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. A função de onda $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ depende deste modo, das posições e coordenadas de spin de todos os M núcleos e todos N elétrons no sistema.

Desprezando as interações de spin, pode-se especificar os potenciais da equação (2.1). Para uma distribuição normalizada dos N elétrons com um conjunto de coordenadas \mathbf{r}_n e M núcleos com coordenadas R_K e em unidades atômicas ($e = m_e = 1$ e $\hbar = 2\pi$) [19] pode-se escrever os potenciais da equação (2.1) como:

$$V_{e-e} = \sum_{i,j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.3)$$

$$V_{e-nu} = \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|}, \quad (2.4)$$

$$V_{nu-nu} = \sum_{K,l=1}^M \frac{Z_K Z_l}{|\vec{R}_K - \vec{R}_l|}, \quad (2.5)$$

onde a energia cinética dos elétrons e dos núcleos respectivamente são dadas por:

$$T = -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{K=1}^M \frac{1}{M_K} \nabla_{\vec{R}_K}^2 \right\}. \quad (2.6)$$

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como foi descrita, a equação de Schrödinger (2.1) é de difícil solução, isso acontece pelo fato do Hamiltoniano eletrônico-nuclear, conter termos de energia potencial que misturam as variáveis. No entanto, a descrição do alvo pode ser feita através da aproximação de Born-Oppenheimer [20]. Essa simplificação é usada em quase todos os métodos de resolução da equação de Schrödinger. A idéia central desta aproximação tem como base o fato de que os núcleos são muito mais pesados do que os elétrons e, sendo assim, os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos. Portanto, como uma boa aproximação pode-se considerar os elétrons em uma molécula movendo-se em um campo fixo formado pelos núcleos. Essa teoria permite a separação das variáveis eletrônicas e nucleares da molécula, possibilitando com isso a resolução inicialmente do problema eletrônico mantendo os núcleos fixos, obtendo assim funções de onda que dependem parametricamente das coordenadas internucleares.

Desta forma $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ pode ser escrita como um produto:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{\vec{R}}(\vec{r}) \cdot \chi(\vec{R}), \quad (2.7)$$

onde $\psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ representa a função de distribuição dos elétrons para um arranjo nuclear fixo e $\chi(\vec{R})$ é a função de onda dependente das posições nucleares. A função $\psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ satisfaz a equação de Schrödinger da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{e-e} + V_{e-nu} + V_{nu-nu} \right] \psi_{\vec{R}}(\vec{r}) = U(\vec{R}) \psi_{\vec{R}}(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Desta maneira cada distribuição nuclear, $U(\vec{R})$ é parte de um conjunto de autovalores para diferentes estados eletrônicos, devendo $\psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ e $U(\vec{R})$ serem funções contínuas de \vec{R} . Substituindo a equação (2.7) na equação de Schrödinger (2.1) e considerando a equação (2.8) obtemos:

$$\left\{-\frac{1}{2}\sum_{K=1}^M\frac{1}{M_K}\nabla_{\vec{R}_K}^2 + U(R)\right\}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.9)$$

que pode ser escrita na forma:

$$\psi_{\vec{R}}(\vec{r})\left\{-\frac{1}{2}\sum_K\frac{1}{M_K}\nabla_{\vec{R}_K}^2 + U(\vec{R}) - E\right\}\chi(\vec{R}) = \quad (2.10)$$

$$\sum_{K=1} \{\chi(\vec{R})\nabla_{\vec{R}_K}^2 \psi_{\vec{R}}(\vec{r}) + 2\nabla_{\vec{R}_K}\chi(\vec{R}) \cdot \nabla_{\vec{R}_K}\psi_{\vec{R}}(\vec{r})\},$$

onde o lado direito da equação (2.10) é zero se $\psi_{\vec{R}}(\vec{r})$ depende somente parametricamente de \vec{R} . Este resultado conduz a aproximação de equação de Schrödinger para o movimento nuclear, desacoplado do movimento eletrônico, na forma:

$$\left\{-\sum_{K=1}^M\frac{1}{M_K}\nabla_{\vec{R}_K}^2 + U(\vec{R})\right\}\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}). \quad (2.11)$$

Levando em consideração a equação (2.8) e a equação acima, podemos descrever os movimentos nucleares e eletrônicos separadamente.

Mesmo considerando-se esta simplificação, a equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas monoeletrônicos. Para aplicá-la a sistemas multi-eletrônicos deve-se avaliar quais são as dificuldades para resolvê-la e procurar alternativas que permitam ao menos uma solução aproximada da mesma.

2.3 Aproximação de Hartree

Uma vez realizada a separação dos movimentos nucleares dos eletrônicos, serão feitas nesta seção considerações apenas sobre a solução da equação de Schrödinger para a componente eletrônica, ou seja, a solução da equação (2.8).

Pode-se imaginar que se a equação de Schrödinger pode ser resolvida exatamente para sistemas monoeletrônicos, o problema da solução exata para sistemas multieletrônicos está associado ao termo de repulsão intereletrônica da equação(2.3). Um método muito utilizado para a descrição de sistemas atômicos e moleculares, foi introduzido em 1927, por Hartree [3,4]. Neste método Hartree propôs que a função de onda eletrônica poderia ser escrita como um produto de funções de onda monoeletrônica e ortogonais de tal maneira que cada elétron interage com um potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros elétrons do sistema.

2.4 Aproximação de Hartree-Fock

Evidências experimentais sugeriam, entretanto que os elétrons apresentavam características que não estavam sendo contempladas pelo método de Hartree. Um desses aspectos correspondia à indistinguibilidade eletrônica. Um outro seria o fato de que elétrons correspondem a partículas sub-atômicas caracterizadas como férmions. Uma das características dos férmions é de que os mesmos apresentam momento de spin fracionário. No método proposto por Hartree as funções de onda levam em consideração apenas as coordenadas espaciais dos elétrons. Para considerar-se os efeitos de spin, uma função de onda qualquer deve incluir uma quarta coordenada para cada elétron, a coordenada de spin.

Posteriormente o método de Hartree foi modificado por Fock e Slater, para incluir os efeitos de troca entre os elétrons. As funções de onda incluindo agora as coordenadas espaciais e de spin são denominadas de spin-orbitais. Uma outra característica que deve ser incluída na função de onda é que uma vez que ela representa férmions, ela deve trocar

de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer, ou seja:

$$\Phi_\alpha(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Phi_\alpha(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N), \quad (2.12)$$

sendo a função de onda escrita como um produto de orbitais moleculares da forma:

$$\Phi_{\vec{R}}(\vec{r}) = \prod_i^N \Phi_i(\vec{r}_i), \quad (2.13)$$

onde $\Phi_i(\mathbf{r}_i)$ representam as funções de onda monoelétrônicas e independentes, as quais são funções das coordenadas espaciais e de spin dos N elétrons.

Uma maneira simples de construir-se funções de onda anti-simétricas e ainda incluir a indistinguibilidade dos elétrons é através de determinantes do tipo:

$$\Phi_\alpha(1, 2, \dots, N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \phi_{\alpha 1}(1) & \phi_{\alpha 2}(1) & \dots & \phi_{\alpha N}(1) \\ \phi_{\alpha 1}(2) & \phi_{\alpha 2}(2) & \dots & \phi_{\alpha N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{\alpha 1}(N) & \phi_{\alpha 2}(N) & \dots & \phi_{\alpha N}(N) \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

A utilização de determinantes de Slater no método de Hartree, por sua vez, foi a correção sugerida por V.Fock. Uma de suas conseqüências está no fato de que o determinante acima não permite que dois spin-orbitais sejam idênticos.

Pode ser representado ainda em notação reduzida de Dirac como:

$$\Phi_\alpha(1, 2, \dots, N) = |\phi_{\alpha 1}(1)\phi_{\alpha 2}(2)\dots\phi_{\alpha N}(N)\rangle, \quad (2.15)$$

onde $(N!)^{-1/2}$ é a constante de normalização e é usada somente a diagonal principal do determinante de Slater na representação da função de onda.

3. O POTENCIAL DE INTERAÇÃO

A determinação de um potencial de interação que descreva de maneira adequada a dinâmica que ocorre em um processo de colisão entre um elétron e um alvo molecular, é de extrema relevância para o cálculo de seções de choque. De modo geral, a complexidade do sistema elétron-molécula não permite uma descrição perfeita deste tipo de interação [22]. O objetivo deste capítulo é a redução do problema de interação de um elétron e uma molécula para o de um elétron e um potencial. Neste tipo de aproximação, somente a interação de troca e estática do elétron com a molécula para seu estado eletrônico fundamental é calculada exatamente. Os efeitos de polarização e correlação podem ser introduzidos através de modelos.

Em um evento de espalhamento elástico de elétrons por moléculas na ordem de baixas energias, este potencial deve levar em consideração os efeitos de interação, eletrostática, troca e polarização induzidos pelo elétron incidente. Desta forma o potencial de interação V_{int} é dado por:

$$V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) = V_{est}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{troc}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{pol}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

onde V_{est} , V_{troc} e V_{Co-pol} representam respectivamente os potenciais: estático, de troca e correlação-polarização.

Em primeiro momento, para poder fazer uma análise do problema de um espalhamento elástico, vamos desconsiderar os possíveis efeitos do princípio de exclusão de Pauli entre elétron incidente e os elétrons do alvo, desta forma podemos ignorar os efeitos de troca, e tratar apenas do potencial estático.

3.1 Potencial Estático

O principal termo do potencial de interação V_{int} descrito acima, é o potencial estático $V_{est}(\vec{r}, \vec{R})$, que tem sua origem através da interação coulombiana entre o elétron de espalhamento com os núcleos e elétrons do alvo. O potencial de interação da molécula com o elétron incidente é dado por:

$$H_{int} = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|}, \quad (3.2)$$

onde o primeiro termo é de interação do elétron com os núcleos que formam a molécula e o segundo termo o de interação do elétron incidente com os elétrons que constituem a molécula. \vec{R}_k representa a coordenada dos núcleos, \vec{r}_{N+1} a coordenada do elétron incidente e \vec{r}_i a coordenada dos elétrons do alvo.

Sendo Φ_α a função de onda eletrônica da molécula, o potencial estático é dado por:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = \langle \Phi_\alpha(\vec{R}_k, \vec{r}_i) | H_{int} | \Phi_\alpha(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \rangle, \quad (3.3)$$

como a função de onda eletrônica é calculada numa aproximação onde as coordenadas nucleares são mantidas fixas, [20], e usando a equação (3.2), podemos separar a integral acima da seguinte forma:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_k|} + \langle \Phi_\alpha(\vec{R}_k, \vec{r}_i) | \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} | \Phi_\alpha(\vec{R}_k, \vec{r}_i) \rangle. \quad (3.4)$$

Substituindo a função de onda (2.15) na expressão (3.4), e utilizando a ortogonalidade dos orbitais moleculares, obtemos a parte eletrônica de interação [29]:

$$\langle \Phi_\alpha | \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|} | \Phi_\alpha \rangle = \sum_{\alpha=1}^{N_B} N_A \langle \phi_{\alpha N}(N) | \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} | \phi_{\alpha N}(N) \rangle, \quad (3.5)$$

onde N_B e N_A são o número de camadas na configuração e o número de elétrons em cada camada, respectivamente.

Para a resolução da integral (3.5), empregaremos a expansão em centro único [30] para os orbitais moleculares, que pode ser o centro de massa da molécula. Estes orbitais moleculares dados pelo método LCAO-MO-SCF (*Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbitals-Self Consistente Fields*) são funções de onda cujos orbitais atômicos (AO's) são escritos como funções gaussianas-cartesianas, ou esféricas-cartesianas, ou, ... etc, centrados em torno de cada um dos núcleos da molécula.

Neste trabalho, escreveremos a função $\phi_{\alpha N}$ como uma expansão em polinômios de Legendre em torno do centro de massa da molécula, seguindo o formalismo [30]

$$\phi_{\alpha N}(N) = \phi_{\alpha}(\vec{r}_n) = \sum_j C_{\alpha j} \chi_j, \quad (3.6)$$

onde $C_{\alpha j}$ são os coeficientes dos orbitais atômicos χ_j , depois de feita a expansão e simplificando a notação fazendo $\phi_{\alpha N}(N) = \phi_{\alpha}(N)$, podemos escrever:

$$\phi_{\alpha}(N) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{\mathbf{r}_N} U_s^{\alpha}(\mathbf{r}_N) Y_s^{m_{\alpha}}(\mathbf{r}_N) X_{1/2}^{m_s}, \quad (3.7)$$

onde as funções $U_s^{\alpha}(\vec{r}_N)$ são as funções radiais expandidas em centro único, os $Y_s^{m_{\alpha}}(\vec{r}_N)$ são os harmônicos esféricos e os $X_{1/2}^{m_s}$ são as funções de spin meio. Utilizando a parte angular dos orbitais moleculares expandida em harmônicos esféricos, os cálculos do potencial estático são simplificados, se expandirmos o operador de interação eletrônica na mesma base. Desta forma obtemos:

$$\frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{\vec{r}_{<}^{\lambda}}{\vec{r}_{>}^{\lambda+1}} P_{\lambda}(\cos \theta_{N,N+1}) \quad (3.8)$$

sendo $P_{\lambda}(\cos \theta_{N,N+1})$ dado por:

$$P_\lambda(\cos\theta_{N,N+1}) = \frac{4\pi}{2\lambda+1} \sum_{m_\lambda=-\lambda}^{\lambda} Y_\lambda^{*m_\lambda}(\vec{r}_N) Y_\lambda^{m_\lambda}(\vec{r}_{N+1}), \quad (3.9)$$

e $\vec{r}_<$ e $\vec{r}_>$ são o menor e o maior entre \vec{r}_N e \vec{r}_{N+1} . Combinando as equações (3.7), (3.8) e (3.9), temos como resultado:

$$\langle \phi_\alpha(\vec{r}_N) | \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|} | \phi_\alpha(\vec{r}_N) \rangle = \sum_{s=m_\alpha}^{\infty} \sum_{s'=m_\alpha}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \langle U_s^\alpha(\vec{r}_N) | \frac{\vec{r}_<^\lambda}{\vec{r}_>^{\lambda+1}} | U_{s'}^\alpha(\vec{r}_N) \rangle \times \quad (3.10)$$

$$\times \{ \sum_{m_\lambda=-\lambda}^{\lambda} \langle Y_s^{m_\alpha}(\vec{r}_N) | Y_\lambda^{*m_\lambda}(\vec{r}_N) | Y_{s'}^\alpha(\vec{r}_N) \rangle \frac{4\pi}{2\lambda+1} Y_\lambda^{m_\lambda}(\vec{r}_{N+1}) \}.$$

A parte nuclear do potencial pode ser expandida de maneira análoga, e por fim, podemos escrever o potencial estático como uma expansão multipolar na forma:

$$V(\vec{r}_{N+1}) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_\lambda(\vec{r}_{N+1}) P_\lambda(\cos\theta_{N+1}), \quad (3.11)$$

onde os coeficientes V_λ correspondem aos termos do potencial explicitados na equação (3.4). A soma em λ , na expansão multipolar da equação (3.11) deve ser levada até o infinito, mas em processos numéricos a soma é feita até um valor finito, que é determinado pela convergência dos processos iterativos. Alguns destes processos serão vistos no capítulo 4.

3.2 Potencial de Troca

Em uma colisão de uma molécula de camada fechada com um elétron incidente, a resultante da expansão da função de onda possui a seguinte forma [31]:

$$\Psi_p(1, 2, \dots, N + 1) =$$

$$\left(\frac{1}{N+1}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^{N+1} (-1)^{N+1-i} \Phi_\alpha(1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N+1) F_K(i), \quad (3.12)$$

onde i representa a coordenada espacial e de spin do i -ésimo elétron e Φ_α é a função de onda molecular expandida em centro único pela expressão:

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{(N!)^{-1/2}} \epsilon \alpha_i \beta_i \dots \pi_i \phi_{\alpha_i}(1) \phi_{\beta_i}(2) \dots \phi_{\pi_i}(N), \quad (3.13)$$

onde ϵ é a função antisimétrica a qual introduzimos os valores $+1$, -1 e zero a uma soma carregando os respectivos índices α , β e ϕ onde cada índice representa os estados fundamentais dos orbitais da molécula. O potencial de troca é originado pela antissimetrização da função de onda do sistema elétron-molécula, exigido pelo princípio de exclusão de Pauli. A expressão da função de onda (3.12) respeita o princípio de indistinguibilidade de Pauli pois o termo F_k possui os termos de troca do elétron incidente com os demais elétrons.

Fazendo a expansão dos orbitais do contínuo, para o elétron incidente, obtemos a expressão para $F_k(i)$ dada por:

$$F_k(i) = \sum_s \frac{1}{r_i} f_s^p(\vec{r}_i) Y_s^{\lambda_p}(\hat{r}_i) X_{1/2}^{m_p}(i). \quad (3.14)$$

Para o cálculo do termo de troca do potencial, podemos escrever Ψ_p do sistema elétron-molécula como:

$$\langle \Psi_p | H_N - \frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + H_{int} | \Psi_p \rangle = \langle \Psi_p | E_T | \Psi_p \rangle, \quad (3.15)$$

realizando a operação indicada na expressão (3.15) e utilizando a expressão (3.12) para Ψ_p obtemos:

$$\langle F_k(\vec{r}_{N+1}) | \{ -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 + V(\vec{r}_{N+1}) - (E - E_T) \} | F_k(\vec{r}_{N+1}) \rangle, \quad (3.16)$$

sendo a integração feita em relação a coordenada do elétron incidente \mathbf{r}_{N+1} .

O termo de troca pode ser escrito da seguinte forma:

$$-N \langle \Phi_\alpha(1, 2, \dots, N), F_k(N+1) | (H_{N+1} - E_T) | \Phi_\alpha(1, 2, \dots, N+1), F_k(N) \rangle. \quad (3.17)$$

Quando tratamos sistemas compostos por moléculas de camada fechada, o princípio de Pauli determina que o elétron incidente não ocupe o mesmo orbital que qualquer um dos N elétrons constituintes da molécula. Desta forma, os orbitais do contínuo devem ser ortogonais a todos os orbitais do estado fundamental [31], assim :

$$\langle \phi_\alpha, F_k \rangle = 0, \quad (3.18)$$

para todo α

Usando este resultado, o único termo da equação (3.2) que contribui para a integral de troca é o termo de interação elétron-elétron dado por $\frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_N|}$. Desta forma, a equação (3.17) é escrita como:

$$-N\langle\Phi_\alpha(1, 2, \dots N), F_k(N+1)|\frac{1}{|\vec{r}_{N+1}-\vec{r}_N|}|\Phi_g(1, 2, \dots N+1), F_k(N)\rangle. \quad (3.19)$$

3.3 Potencial de Correlação-Polarização

Na aproximação estático-troca a molécula não sofre influência do elétron incidente, portanto um potencial de correlação-polarização V_{co-pol} é introduzido para corrigir o efeito gerado pelas distorções ocorridas na densidade de carga da nuvem eletrônica "molécula" devido à interação do elétron do contínuo com os elétrons que constituem a molécula. Uma forma de se obter um potencial deste tipo, é através de um modelo de gás de elétrons livres [32] derivado de uma densidade local de parâmetro livre, dependendo apenas da densidade de carga molecular e das polarizabilidades. Este potencial é formado de duas partes, uma de curto alcance (potencial de correlação V_{co}) e outra de longo alcance (potencial de polarização V_{pol}).

O potencial de correlação local V_{co} é uma função direta da densidade de carga molecular $\rho(\mathbf{r})$ e da energia de correlação entre o elétron incidente e o alvo molecular, e é calculado para vários intervalos e expresso em termos da variável de densidade, r_s [32].

$$r_s = [3/4\pi\rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (3.20)$$

Em unidades atômicas o potencial é dado por:

$$V_{co}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0,0311 \ln r_s - 0,0584 + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1+\frac{7}{6}\beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s)}{(1+\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s)}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.21)$$

onde $\gamma = -0,1423$, $\beta = 1.0529$, e $\beta_2 = 0,3334$. O potencial de correlação não tem simetria esférica, no entanto pode ser expandido em ondas parciais por meio dos Polinômios de Legendre P_λ ,

$$V_{co}(\vec{r}) = \sum_{\lambda} V_{co}^{\lambda}(\vec{r}) P_{\lambda}(\cos \theta). \quad (3.22)$$

Para longo alcance, o potencial de polarização de dipolo V_{pol} é dado por:

$$V_{pol}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \left[\frac{\alpha_0}{r^4} + \frac{\alpha_2}{r^4} P_2(\cos \theta) \right]. \quad (3.23)$$

onde α_0 e α_2 são as componentes esféricas e não esféricas da polarizabilidade do alvo.

4. METODOLOGIA USADA

Devido a complexidade envolvida no processo de interação elétron-molécula, vários métodos no decorrer dos anos, foram desenvolvidos para se obter a solução da equação do espalhamento [21, 33, 34]. A seguir descreveremos os métodos utilizados neste trabalho.

4.1 *Método Variacional de Schwinger Iterativo Adaptado*

O processo de espalhamento de elétrons por moléculas há muitos anos, vem sendo tratado adequadamente pelo método Variacional de Schwinger Iterativo (MVSI)[35, 36, 37, 38, 39, 40]. O MVSI foi desenvolvido no final dos anos 70 [41] como uma aproximação, na obtenção de soluções no problema de espalhamento de elétrons por moléculas lineares [35, 38, 42] a nível estático-troca, ou seja, não é levado em conta efeitos multi-canais. Mais tarde, o método foi ampliado também para a fotoionização e espalhamento de moléculas não-lineares que possuem simetria C_{2v} [43, 44]. Neste trabalho, utilizaremos o MVSI para moléculas pertencentes ao grupo puntual C_{2v} ou moléculas que permitam operações de simetria tal, que conduzam a sua representação pelo grupo puntual C_{2v} .

O MVSI que tem como base a utilização de uma função onda tentativa, possui várias vantagens em relação a outros métodos variacionais, como por exemplo, a função de onda tentativa não necessita satisfazer nenhuma condição de contorno assintótica específica. O método não apresenta problemas por estímulos singulares [35], que podem aparecer no método variacional de Kohn [45]. Por fim a função de onda tentativa que é construída através de uma combinação linear de funções Gaussianas Cartesianas, não necessita ser normalizada. Nesta seção, descreveremos de maneira resumida a teoria descrita

na referência [43] para o MVSI.

A expressão de Schrödinger (1.8) pode ser escrita na forma equivalente da equação integral conhecida como equação Lippmann-Schwinger

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} = \Phi_{\vec{k}} + G_0^{(\pm)} U \Psi_{\vec{k}}^{(\pm)}, \quad (4.1)$$

onde $\Phi_{\vec{k}}$ representa a função de onda plana e G_0^{\pm} é o operador de Green da partícula livre, os índices (+) e (-) indicam na ordem, as condições de contorno para ondas esféricas espalhadas e incidentes.

Para moléculas que possuem simetria C_{2v} são usadas funções angulares de simetria adaptadas, $X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{r})$. Estas funções podem ser expressas em função dos usuais harmônicos esféricos $Y_{\ell m}$ pela expansão

$$X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{r}) = \sum b_{\ell h m}^{p\mu} Y_{\ell m}(\hat{r}), \quad (4.2)$$

onde p é uma representação irredutível do grupo puntual da molécula, μ assinala as componentes da base da mesma representação e h distingue as diferentes bases da mesma representação irredutível correspondendo ao mesmo valor de ℓ e $b_{\ell h m}^{p\mu}$ são os coeficientes que satisfazem condições de ortogonalidades. Os coeficiente são tabelados para os grupos de simetria C_{2v} e O_h [46]. Usando estas funções de simetria adaptada, podemos expandir as funções de onda de espalhamento, em ondas parciais na forma

$$\Psi_{\vec{k}}^+(\vec{r}) = (2/\pi)^{\frac{1}{2}} \sum_{p\mu\ell h} \frac{i^\ell}{k} \Psi_{k,\ell h}^+(\vec{r}) X_{\ell h}^{p\mu}(\hat{k}). \quad (4.3)$$

Levando em consideração o fato de que, a amplitude de espalhamento é um parâmetro variacional estável, podemos escrever a matriz-T na forma bilinear como

$$T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu} = \langle \Phi_{k,\ell' h'}^{p\mu} | U | \Psi_{k,\ell h}^{(+p\mu)} \rangle + \langle \Psi_{k,\ell' h'}^{(-p\mu)} | U | \Phi_{k,\ell h}^{p\mu} \rangle - \langle \Psi_{k,\ell' h'}^{(-p\mu)} | U - U G_0^{(+)} U | \Psi_{k,\ell h}^{(+p\mu)} \rangle, \quad (4.4)$$

sendo que na expressão acima $\Psi_k^{(\pm)}$ representa a função de onda de espalhamento tentativa utilizada no método variacional.

As funções iniciais de onda tentativa para o espalhamento, podem ser expandidas em um conjunto R_0 de funções de base pertencentes a L^2 , $\alpha_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \alpha_i \rangle$

$$\Phi_{k,\ell h}^{(+p\mu)}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N C_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}(k) \alpha_i(\vec{r}). \quad (4.5)$$

Os coeficientes $C_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}(k)$'s são considerados parâmetros variacionais na aplicação do seguinte princípio variacional

$$\frac{\partial [T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}]}{\partial C_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}} = 0, \quad (4.6)$$

que fornece um sistema de equações cuja solução fornecerá os coeficientes $C_{i,\ell h}^{(\pm)p\mu}(k)$'s “melhorados” iterativamente, dependendo da qualidade da escolha da base inicial. Substituindo a equação (4.5) na equação (4.4), os elementos da matriz $T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}$ variacional, obtidos através do princípio variacional (4.6) podem ser escritos como

$$[T_{k,\ell h;\ell' h'}^{p\mu}] = \sum_{i,j=1}^N \langle \Phi_{k,\ell' h'}^{p\mu} | U | \alpha_i \rangle [(D^\pm)^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{k,\ell h}^{p\mu} \rangle, \quad (4.7)$$

onde D_{ij} são os elementos de matriz

$$D_{ij}^{(\pm)} = \langle \alpha_i | U - U G_0^{(\pm)} U | \alpha_j \rangle. \quad (4.8)$$

Assim a equação de Lippmann-Schwinger (4.1) pode ser escrita como

$$\Psi_{k,\ell h}^{(+)\mu}(\vec{r}) = \Phi_{k,\ell h}^{\mu}(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \vec{r} | G_0^{(+)} U | \alpha_i \rangle [(D^{\pm})^{-1}]_{ij} \langle \alpha_j | U | \Phi_{k,\ell h}^{\mu} \rangle. \quad (4.9)$$

As soluções convergidas da equação (4.9) são obtidas através de um procedimento iterativo. Considerando a base inicial a base de funções gaussianas $R_0 = \{\alpha_i(\vec{r})\}$, obtemos o conjunto de iteração zero

$$S_0^{R0} = \{\Psi_{k,\ell_1 h_1}^{(+)\mu^{R0}}(\vec{r}), \Psi_{k,\ell_2 h_2}^{(+)\mu^{R0}}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,\ell_{m\acute{a}x} h_{m\acute{a}x}}^{(+)\mu^{R0}}(\vec{r})\}, \quad (4.10)$$

Sendo $\ell_{m\acute{a}x}$ o valor máximo de ℓ usado na truncagem da equação (4.2), e $h_{m\acute{a}x} \leq \ell_{m\acute{a}x}$.

Este processo iterativo começa ao utilizarmos como nova base de expansão para as componentes parciais o conjunto $R_1 = R_0 \cup S_0$. Este cálculo é então feito nesta nova base, encontramos novos coeficientes $C_{i,\ell h}^{(\pm)\mu}(k)$'s "melhorados", que nos fornecerão agora um novo conjunto de funções solução em primeira iteração

$$S_1^{R1} = \{\Psi_{k,\ell_1 h_1}^{(+)\mu^{R1}}(\vec{r}), \Psi_{k,\ell_2 h_2}^{(+)\mu^{R1}}(\vec{r}), \dots, \Psi_{k,\ell_{m\acute{a}x} h_{m\acute{a}x}}^{(+)\mu^{R1}}(\vec{r})\}. \quad (4.11)$$

O processo iterativo continua até que se alcance a convergência de $\Psi_{k,\ell h}^{(+)\mu}(\vec{r})$. Esta função de onda convergida corresponde à solução exata da equação de Lippmann-Schwinger truncada com o potencial U .

Nosso objetivo a seguir, é usar o MVSII adaptado [43] descrito nesta seção, seguido do pacote computacional que utiliza o Método da Onda Distorcida que adaptamos para contemplar essa nova simetria para moléculas não-planares.

4.2 Método da onda Distorcida Adaptado

Para o cálculo da amplitude de espalhamento da excitação eletrônica, utilizaremos o método da onda distorcida MOD [24]. Neste trabalho, nós adaptamos o pacote computacional que utiliza o MOD, para o espalhamento de moléculas não planares de simetria C_{2v} . O procedimento seguido foi o similar ao que foi feito na referência [43], na extensão do MVSI para cálculos de moléculas não-lineares pertencentes ao grupo puntual de simetria C_{2v} .

O MOD é um método teórico derivado basicamente do formalismo (*Two Potential*) dois potenciais. A base deste formalismo está na quebra de maneira intuitiva do potencial de interação em duas partes, através de uma delas a equação de espalhamento pode ser resolvida exatamente e a outra é levada em conta por meio de uma aproximação perturbacional.

A amplitude de espalhamento, calculada no referencial do corpo, como já visto anteriormente, é dada, pela equação (1.47) através dos elementos da matriz T por; $f = -2\pi^2 T_{fi}$. Sendo assim, o objetivo resume-se na obtenção da matriz de espalhamento T_{fi} , utilizando o MOD descrito a seguir, escrevendo as funções de onda em termos dos harmônicos esféricos generalizados em seguida é descrita a teoria para o cálculo da matriz T para o espalhamento de elétrons por moléculas não-lineares.

Considerando agora o seguinte conjunto de equações de Schrödinger:

$$(H_0 + U - E)\Psi = 0, \quad (4.12)$$

$$(H_0 + U_1 - E)\chi = 0, \quad (4.13)$$

$$(H_0 - E)\Phi = 0, \quad (4.14)$$

onde:

$$H_0 = H_M - \frac{1}{2}\nabla^2 = 0, \quad (4.15)$$

é o operador hamiltoniano não perturbado para o sistema;

E para o conjunto de equações descritas anteriormente temos que:

- H_M é o operador da molécula isolada;
- Ψ corresponde à solução exata para o sistema elétron-molécula;
- χ corresponde à solução da onda distorcida;
- Φ corresponde à solução do sistema não perturbado.

Conforme o formalismo de dois potenciais, o operador potencial de interação exato é separado em duas partes, da seguinte forma:

$$U = U_1 + U_2, \quad (4.16)$$

e usando as funções de onda dadas pelas equações (4.12), (4.13) e (4.14), os elementos da matriz T , podem ser escritas como:

$$T_{fi} = \langle \Phi_f | U_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \Phi_f^- | U_2 | \chi_i^+ \rangle. \quad (4.17)$$

De início, a escolha de U_1 é arbitrária. Neste caso, a autofunção distorcida χ para, ambos, os elétrons incidentes e espalhados são calculadas na aproximação do potencial U_1 estático-troca gerado pelo alvo no estado fundamental. Essa escolha particular, do potencial U_1 , permite zerar o primeiro termo da equação (4.17), e sendo $\chi_i^+ = \varphi_i \chi_{k_i}$ e $\Phi_f = \varphi_f \chi_{k_f}$ podemos escrever a matriz de transição como:

$$T_{fi} = \langle (\varphi_f \chi_{k_f}^-) | U_2 | (\varphi_i \chi_{k_i}^+) \rangle, \quad (4.18)$$

onde:

- φ_i representa a função de onda do estado fundamental da molécula;
- φ_f representa a função de onda do estado excitado da molécula ;
- $\chi_{k_i}^+, \chi_{k_f}^-$ representam as funções de onda distorcidas, para o elétron incidente e espalhado, respectivamente.

As funções de onda distorcidas $\chi_{k_i}^+, \chi_{k_f}^-$ são soluções da equação de Lippmann-Schwinger:

$$\chi_k^\pm = \Phi_k + G_o^\pm U_1 \chi_k^\pm, \quad (4.19)$$

sendo G_o^\pm o operador de Green da partícula livre, onde os índices + e - indicam condições de contorno para ondas divergentes (espalhadas) e convergentes (incidente), respectivamente, e Φ_k é uma função de onda plana, com momento linear k. As soluções para a equação (4.19) são obtidas usando o MVSI descrito na seção 4.1, onde as funções de onda distorcidas, $\chi_{k_i}^+, \chi_{k_f}^-$, são tomadas ortogonais aos orbitais ocupados de φ_0 .

A adaptação do pacote computacional que usa o MOD foi feita, escrevendo as funções de onda agora, em termos das funções angulares de simetria adaptadas, $X_{\ell h}^{p\mu}(\vec{r})$ (4.2), descritas na seção anterior. De forma analoga a descrita para o MVSI adaptado, as funções podem ser expressas em função dos usuais harmônicos esféricos $Y_{\ell m}$. Assim o programa está preparado para cálculos de moléculas pertencentes a grupo puntual C_{2v} , e será usado pela primeira vez nos cálculos de excitação eletrônica da molécula de metano CH_4 .

4.3 Seção de Choque Diferencial

Nesta seção vamos descrever resumidamente o formalismo [47, 48] para o espalhamento inelástico por moléculas lineares. A seguir descreveremos com detalhes a teoria para obtenção da expressão da matriz-T, para o espalhamento de elétrons por moléculas não lineares.

4.3.1 Teoria para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas Lineares

A seção de choque diferencial de excitação para o espalhamento de elétron-molécula medida sobre todas as orientações moleculares é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{8\pi^2} \int d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma |f(\hat{k}'_i, \hat{k}'_f)|^2, \quad (4.20)$$

onde:

- $f(\hat{k}'_i, \hat{k}'_f)$ - é a amplitude de espalhamento medida no referencial do laboratório;
- \hat{k}'_i, \hat{k}'_f - são as direções dos momentos lineares dos elétrons incidente e espalhado no referencial do laboratório, respectivamente;
- α, β, γ - são os ângulos de Euler definidos segundo o eixo principal de simetria da molécula.

Vamos iniciar agora as expansões para obter a matriz-T de transição, utilizando as funções de onda distorcidas e convergidas, a equação (4.18) para a matriz, pode ser expandida em ondas parciais como:

$$T_{fi} = (2/\pi) \sum_{lm} \sum_{l'm'} \frac{i^{\ell-\ell'}}{k'_i k'_f} T_{\ell m \ell' m'} Y_{\ell m}^*(\hat{k}'_i) Y_{\ell' m'}(\hat{k}'_f), \quad (4.21)$$

onde \hat{k}'_i e \hat{k}'_f são o momento do elétron incidente e espalhado, respectivamente, e os elementos de matriz $T_{\ell m \ell' m'}$, na expressão (4.21), são dados por:

$$T_{\ell m \ell' m'} = \langle \varphi_f | \chi_{\hat{k}'_f, \ell' m'}^- | U | \varphi_i | \chi_{\hat{k}'_i, \ell' m'}^+ \rangle. \quad (4.22)$$

No entanto, o desenvolvimento foi feito no referencial da molécula. Para que possamos comparar com os dados experimentais, é necessário expressar os resultados no referencial do laboratório. Deste modo, a amplitude de espalhamento no referencial de laboratório, expressa na equação (4.20), pode ser expandida numa base j_t [49], como :

$$f(\hat{k}'_f) = \sum_{j_t m_t m'_t} B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f) D_{m_t m'_t}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (4.23)$$

onde:

- $D_{m_t m'_t}^{j_t}(\alpha, \beta, \gamma)$ são matrizes de rotação dadas por Edmonds [50];
- $j_t = \ell' - \ell$ é o momento angular transferido durante a colisão;
- m'_t e m_t são as projeções de j_t nos eixos do laboratório e da molécula, respectivamente.

Os coeficientes da expansão podem ser expressos por:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{k}'_f) = \sum_{\ell \ell' m m'} (-1)^m a_{\ell \ell' m m'}(\ell \ell' 0 m_t | j_t m_t)(\ell \ell' m_t | j_t m'_t) Y_{\ell m_\ell}(\hat{k}'_f), \quad (4.24)$$

onde coeficientes dinâmicos $a_{\ell \ell' m m'}$ para a transição do estado inicial $|i\rangle$ para o estado final $|f\rangle$ são dados por:

$$a_{\ell \ell' m m'}(f \leftarrow i) = -(\pi/2) \left[4\pi(2\ell' + 1) \right]^{1/2} i^{\ell' - \ell} T_{\ell m \ell' m'}. \quad (4.25)$$

Substituindo a equação (4.23) na equação (4.20) e integrando, obtemos a seção de choque diferencial (SCD) no sistema de laboratório, representado na base j_t , cuja expressão é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(f \leftarrow i) = S M_f \frac{\hat{k}'_f}{\hat{k}'_i} \sum_{j_t m_t m'_t} \frac{1}{(2j_t + 1)} |B_{m_t m'_t}^{j_t}(f \leftarrow i, \hat{k}'_i, \hat{k}'_f, \hat{r}')|^2, \quad (4.26)$$

sendo:

- S - resulta da soma e da média dos spins dos sub-níveis inicial e final, e vale meio para moléculas de camada fechada;

- M_f - é o fator de degenerescência da projeção do momento angular do estado final;

Para a seção de choque calculada na expressão (4.26) foi feito um somatório na equação (4.24) até um determinado valor de corte (ℓ_c, m_c) , valor este que deve garantir a convergência.

Se o interesse for a seção de choque integral (SCI), basta integrar sobre todos os ângulos, assim obtemos a (SCI):

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (4.27)$$

4.3.2 Teoria para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas não Planares

Nesta seção, vamos detalhar as modificações feitas no tratamento dado para a expressão da matriz-T, com o propósito de adequá-la ao espalhamento de elétrons por moléculas não planares.

Para o caso de moléculas lineares, como visto anteriormente, um bom número quântico para descrever os orbitais moleculares é o número m . Neste caso o número quântico m é determinado pela componente de ℓ , momento angular, ao longo do eixo principal da molécula, geralmente adotado ao longo do eixo Z do sistema de corpo. A soma sobre j_t e m_t (definidos na equação 4.23) na expressão (4.26) converge rapidamente mesmo quando a transição fica sujeita a momentos de um potencial de longo alcance [49].

Para o caso de espalhamento de elétron-molécula de qualquer simetria, o procedimento será o de carregarmos a dependência do número quântico $\ell\ell'$, mm' e $m_t m'_t$ na expressão até o final dos cálculos da matriz-T.

Faremos aqui os procedimentos análogos aos da seção anterior, descrevendo agora as passagens com mais detalhes, dos cálculos para a obtenção da expressão final da matriz-T para moléculas de simetria não planar, lembrando que o objetivo principal é o cálculo da seção de choque diferencial. Sendo que nosso interesse maior é por transições levando para o estado excitado tripleto, assim somente a parte de troca da matriz T é necessária nos cálculos.

Nesta seção faremos, $|i\rangle = |0\rangle$ e $|f\rangle = |n\rangle$ onde $|0\rangle$ representa a molécula no estado fundamental e $|n\rangle$ a molécula no estado excitado final. Assim vamos considerar a matriz-T dada pela expressão:

$$T = \langle \Psi_{\hat{k}_n} \varphi_n | U | \varphi_0 \Psi_{\hat{k}_0} \rangle, \quad (4.28)$$

onde $U = U_2$ dado anteriormente na equação (4.18) e $U = 2V$.

Para tratar a dependência da orientação do alvo e o espalhamento analiticamente sem dependência com a simetria da molécula, é conveniente representar as funções de onda para o alvo e para o elétron incidente, como uma expansão em harmônicos esféricos [49].

Para o alvo temos:

$$\varphi_0(\hat{r}_1) = \sum_{\ell_1 m_1} \frac{1}{r_1} R_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1), \quad (4.29)$$

$$\varphi_n(\hat{r}_1) = \sum_{\ell_2 m_2} \frac{1}{r_1} R_{\ell_2 m_2}(\hat{r}_1) Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r}_1), \quad (4.30)$$

Para o elétron temos:

a função de onda incidente dada por:

$$\Psi_{\hat{k}_0}(\hat{r}_2) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{\ell_3 m_3} \Psi_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3}(\hat{r}_2) Y_{\ell_3 m_3}^*(\hat{k}_0) i^{\ell_3}, \quad (4.31)$$

onde $\Psi_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3}(\hat{r}_2)$ na expressão (4.31) é dada por:

$$\Psi_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3}(\hat{r}_2) = \frac{1}{r_2} \sum_{\ell'_3 m'_3} R_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3 \ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) Y_{\ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2), \quad (4.32)$$

e a função de onda espalhada que é dada por:

$$\Psi_{\hat{k}_n}(\hat{r}_2) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{\ell_4 m_4} \Psi_{\hat{k}_n, \ell_4 m_4}(\hat{r}_2) Y_{\ell_4 m_4}^*(\hat{k}_n) i^{\ell_4}, \quad (4.33)$$

sendo $\Psi_{\hat{k}_n, \ell_4 m_4}$ dada por:

$$\Psi_{\hat{k}_n, \ell_4 m_4}(\hat{r}_2) = \frac{1}{r_2} \sum_{\ell'_4 m'_4} R_{\hat{k}_n, \ell_4 m_4 \ell'_4 m'_4}(r_2) Y_{\ell'_4 m'_4}(\hat{r}_2). \quad (4.34)$$

Desta forma substituindo na expressão (4.28) as expressões (4.33) e (4.31) obtemos:

$$\begin{aligned} \sum_{\ell_3 m_3 \ell_4 m_4} \langle \Psi_{\hat{k}_n} \varphi_n | U | \varphi_0 \Psi_{\hat{k}_0} \rangle &= \left(\frac{2}{\pi}\right) i^{\ell_3 - \ell_4} \langle \Psi_{\hat{k}_n, \ell_4 m_4}(\hat{r}_2) Y_{\ell_4 m_4}^*(\hat{k}_n) \varphi_n(\hat{r}_1) | U | \times \\ &\times \varphi_0(\hat{r}_i) \Psi_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3}(\hat{r}_2) Y_{\ell_3 m_3}^*(\hat{k}_0) \rangle. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Isto nos conduz a uma expansão de centro único da parte eletrônica da matriz de transição na forma:

$$\sum_{\substack{\ell_3 m_3 \\ \ell_4 m_4}} \langle \Psi_{\hat{k}_n} \varphi_n | U | \varphi_0 \Psi_{\hat{k}_0} \rangle = \left(\frac{2}{\pi}\right) i^{\ell_3 - \ell_4} \langle \Psi_{\hat{k}_n} \ell_4 m_4, n | T_{el} | \Psi_{\hat{k}_0} \ell_3 m_3, 0 \rangle Y_{\ell_4 m_4}(\hat{k}_n) Y_{\ell_3 m_3}^*(\hat{k}_0). \quad (4.36)$$

Vamos agora trabalhar com a amplitude de espalhamento $f_{\hat{k}_0}$ representada pela expressão:

$$f_{\hat{k}_0}(n \leftarrow 0, R, \hat{r}) = -2\pi^2 \langle \Psi_n \varphi_n | U | \varphi_0 \Psi_0 \rangle, \quad (4.37)$$

onde R é o módulo da separação internuclear, e \hat{r} a coordenada espacial.

Primeiramente, vamos simplificar a notação fazendo: $f_{\hat{k}_0}(n \leftarrow 0, R, \hat{r}) = f_{\hat{k}_0}$.

e considerando:

$$T_{\substack{\ell_3 \ell_4 \\ m_3 m_4}} = \langle \Psi_{\hat{k}_n} \ell_4 m_4, n | T_{el} | \Psi_{\hat{k}_0} \ell_3 m_3, 0 \rangle. \quad (4.38)$$

Agora, de forma resumida, podemos similarmente representar a amplitude de espalhamento $f_{\hat{k}_0}$ relacionada com a parte eletrônica da matriz de transição, como:

$$f_{\hat{k}_0} = - \sum_{\substack{\ell_3 m_3 \\ \ell_4 m_4}} i^{\ell_3 - \ell_4} T_{\ell_3 \ell_4 m_3 m_4} Y_{\ell_4 m_4}(\hat{k}_n) Y_{\ell_3 m_3}^*(\hat{k}_0) \quad (4.39)$$

onde na expressão (4.39) temos que $\hat{k}_n \rightarrow \hat{r}$.

Pelo mesmo motivo descrito anteriormente no caso do espalhamento de elétrons por moléculas lineares, usaremos as propriedades dos harmônicos esféricos e introduziremos as matrizes de rotação D, como definidas por Edmonds [50] para levarmos a expressão da amplitude de espalhamento (4.39) do sistema de corpo para o sistema de laboratório. A relação entre os harmônicos esféricos e as matrizes de rotação D, que levam a expressão do sistema de corpo para o sistema de laboratório, é dada por:

$$Y_{LM}(\hat{r}) = \sum_{M'} Y_{LM'}(\hat{r}) D_{MM'}^L(\alpha \beta \gamma), \quad (4.40)$$

fazendo as coordenadas espaciais $(\alpha \beta \gamma) = \hat{r}'$, teremos:

$$f_{\hat{k}'_n} = - \sum_{\substack{\ell_3 m_3 m'_3 \\ \ell_4 m_4 m'_4}} T_{\ell_3 m_3}^{\ell_4 m_4} i^{\ell_3 - \ell_4} Y_{\ell_4 m'_4}(\hat{r}') D_{m_4 m'_4}^{\ell_4}(\hat{R}') Y_{\ell_3 m'_3}^*(\hat{k}'_0) D_{m_3 m'_3}^{\ell_3} \hat{R}', \quad (4.41)$$

onde \hat{R}' especifica as orientações da molécula, sendo que \hat{r}' denota o espalhamento dos ângulos e $f_{\hat{k}'_n}$ é a amplitude de espalhamento, no sistema de laboratório. Para o sistema de laboratório assumiremos $\hat{k}'_0 = 0$ na direção do eixo Z e, $\hat{k}_0 \neq 0$ para o sistema de corpo.

Desta forma utilizando as propriedades definidas por Edmonds [50] temos:

$$Y_{\ell_3 m'_3}^*(0) = \left(\frac{2\ell_3 + 1}{4\pi} \right)^{1/2} \delta_{m'_3 0} \implies m'_3 = 0, \quad (4.42)$$

voltando a expressão (4.41), e inserindo a propriedade descrita acima, após alguma álgebra obtemos:

$$f_{\mathbf{k}'_n} = \sum_{\substack{\ell_3 m_3 \\ \ell_4 m_4 m'_4}} a_{\ell_3 \ell_4 m_3 m_4} Y_{\ell_4 m'_4}(\hat{r}') D_{m_4 m'_4}^{\ell_4}(\hat{R}') D_{0 m_3}^{\ell_3}(\hat{R}'), \quad (4.43)$$

onde para simplificar temos na expressão acima:

$$a_{\ell_3 \ell_4 m_3 m_4} = -T_{\ell_3 m_3}^{\ell_4 m_4} (2\ell_3 + 1)^{1/2} i^{\ell_3 - \ell_4}, \quad (4.44)$$

para ficar semelhante a expressão do artigo de Fliflet e McKoy [49] ao qual estamos nos reportando, devemos carregar $(2/\pi)$ dentro das funções Ψ_i e Ψ_f , restando apenas:

$$2\pi^2(1/4\pi)^{1/2} = \frac{\pi}{2}(4\pi)^{1/2}$$

o que de acordo com [49] resulta em :

$$a_{\ell_3 \ell_4 m_3 m_4} = -\frac{\pi}{2} [4\pi(2\ell_3 + 1)]^{1/2} i^{\ell_3 - \ell_4} T_{\ell_3 m_3 \ell_4 m_4}. \quad (4.45)$$

É útil transformar para base j_t , as componentes da amplitude de espalhamento, para que fiquem em função da diferença momento angular transferido durante a colisão [51], com isso conseguiremos reduzir o tempo de máquina nos cálculos pretendidos.

Para mudar a base: $j_t = \ell_3 - \ell_4$ usamos:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t} = \frac{2j_t + 1}{8\pi^2} \int d\hat{R}' D_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{R}') f_{\hat{\mathbf{k}}'_n}, \quad (4.46)$$

onde a componente Z de j_t no sistema de laboratório é dado por m'_t , e no sistema de corpo fixo por m_t .

Substituindo a expressão da amplitude de espalhamento (4.43) na expressão (4.45),

temos:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t} = \frac{2j_t + 1}{8\pi^2} \sum_{\substack{\ell_3 m_3 \\ \ell_4 m_4 m'_4}} a_{\ell_3 \ell_4 m_3 m_4} Y_{\ell_4 m'_4}(\hat{r}') \times \quad (4.47)$$

$$\times \int D_{m_4 m'_4}^{\ell_4}(\hat{R}') D_{0 - m_3}^{\ell_3}(\hat{R}') D_{-m_t - m'_t}^{j_t}(\hat{R}') d\hat{R}' \times (-1),$$

recorrendo as definições apresentadas por Edmonds [50] ao fato que:

$$\frac{1}{8\pi^2} \int DDD d\hat{R}' = \begin{bmatrix} \ell_4 & \ell_3 & j_t \\ m'_4 & 0 & -m_t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell_4 & \ell_3 & j_t \\ m_4 & -m_3 & -m'_t \end{bmatrix},$$

e considerando as propriedades : $m_t = m'_4$ e $m'_t = m_4 - m_3$, e após alguma álgebra, o que resulta da equação (4.46) é:

$$B_{m_t m'_t}^{j_t} = - \sum_{\substack{\ell_3 m_3 \\ \ell_4 m_4 m'_4}} (2\ell_3 + 1)^{1/2} i^{\ell_3 - \ell_4} T_{\ell_3 \ell_4}^{m_3 m_4} Y_{\ell_4}^{m_t}(\hat{r}') \times \quad (4.48)$$

$$\times \langle \ell_3 \ell_4 \ 0 m_t | j_t m_t \rangle \langle \ell_3 \ell_4 - m_3 m_4 | j_t m'_t \rangle,$$

as constantes de Y_{ℓ_4} se cancelam, restando a expressão para a matriz-T dada por:

$$T_{\ell_3 \ell_4}^{m_3 m_4} = \sum_{\substack{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 \\ \ell'_3 m'_3 \ell'_4 m'_4}} \int \int \frac{1}{r_1} R_{\ell_2 m_2}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell_2 m_2}^*(\hat{r}_1) \times \quad (4.49)$$

$$\times \frac{1}{r_2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{\hat{k}_n, \ell_4 m_4 \ell'_4 m'_4}^*(\hat{r}_2) Y_{\ell'_4 m'_4}^*(\hat{r}_2) \frac{1}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|} \frac{1}{r_1} R_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) \times$$

$$\times Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) \frac{1}{r_2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} R_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3 \ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) Y_{\ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) d\hat{r}_1 dr_1 d\hat{r}_2 dr_2 r_1^2 r_2^2,$$

fazendo as simplificações pertinentes as constantes e a r_1 e r_2 na expressão anterior, e com:

$$\frac{1}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|} = \sum_{\lambda m_\lambda} \frac{4\pi}{2\lambda + 1} \frac{r_{1<}^\lambda}{r_{1>}^{\lambda+1}} Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{r}_2) Y_{\lambda m_\lambda}^*(\hat{r}_1), \quad (4.50)$$

teremos:

$$\begin{aligned} T_{\ell_3 \ell_4}^{m_3 m_4} = & \sum_{\substack{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 \\ \ell'_3 m'_3 \ell'_4 m'_4 \lambda m_\lambda}} \frac{8}{(2\lambda + 1)} \int \int R_{\ell_2 m_2}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell_2 m_2}^*(\hat{r}_1) \times \\ & \times R_{\hat{k}_{n'} \ell_4 m_4 \ell'_4 m'_4}^*(\hat{r}_2) Y_{\ell'_4 m'_4}^*(\hat{r}_2) \frac{r_{1<}^\lambda}{r_{1>}^{\lambda+1}} R_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{r}_2) Y_{\lambda m_\lambda}^*(\hat{r}_1) \times \\ & \times R_{k_0, \ell_3 m_3 \ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) Y_{\ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) d\hat{r}_1 dr_1 d\hat{r}_2 dr_2. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Agora vamos separar a parte radial, cuja solução é numérica, da parte angular que iremos resolver, assim temos:

$$\begin{aligned} \left[T_{\ell_3 \ell_4}^{m_3 m_4} \right] = & \sum_{\substack{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 \\ \ell'_3 m'_3 \ell'_4 m'_4 \lambda m_\lambda}} \frac{8}{(2\lambda + 1)} \langle R_{\ell_2 m_2}(\hat{r}_1) | \frac{r_{1<}^\lambda}{r_{1>}^{\lambda+1}} | R_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) \rangle \times \\ & \times \langle R_{\hat{k}_{n'} \ell_4 m_4 \ell'_4 m'_4}(\hat{r}_2) | \frac{r_{1<}^\lambda}{r_{1>}^{\lambda+1}} | R_{\hat{k}_0, \ell_3 m_3 \ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) \rangle \times \\ & \times \int Y_{\ell_2 m_2}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\lambda m_\lambda}^*(\hat{r}_1) d\hat{r}_1 \\ & \times \int Y_{\ell'_4 m'_4}^*(\hat{r}_2) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{r}_2) Y_{\ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) d\hat{r}_2, \end{aligned} \quad (4.52)$$

onde segundo Edmonds [50] a integrais da expressão (4.52) são dadas por:

$$\begin{aligned}
 & \int Y_{\ell_2 m_2}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{\lambda m_\lambda}^*(\hat{r}_1) d\hat{r}_1 = (-1)^{-m_2 - m_\lambda} \int Y_{\ell_2}^{-m_2}(\hat{r}_1) Y_{\lambda}^{-m_\lambda}(\hat{r}_1) Y_{\ell_1}^{m_1}(\hat{r}_1) d\hat{r}_1 = \\
 & = (-1)^{-m_2 - m_\lambda} \left[\frac{(2\ell_2 + 1)(2\lambda + 1)(2\ell_1 + 1)}{4\pi} \right]^{1/2} \times \begin{bmatrix} \ell_2 & \lambda & \ell_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell_2 & \lambda & \ell_1 \\ -m_2 & -m_\lambda & m_1 \end{bmatrix}, \quad (4.53)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \int Y_{\ell'_4 m'_4}^*(\hat{r}_2) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{r}_2) Y_{\ell'_3 m'_3}(\hat{r}_2) d\hat{r}_2 = (-1)^{-m_4} \int Y_{\ell'_4}^{-m'_4}(\hat{r}_2) Y_{\lambda}^{m_\lambda}(\hat{r}_2) Y_{\ell'_3}^{m'_3}(\hat{r}_2) d\hat{r}_2 = \\
 & = (-1)^{-m_4} \left[\frac{(2\ell'_4 + 1)(2\lambda + 1)(2\ell'_3 + 1)}{4\pi} \right]^{1/2} \times \begin{bmatrix} \ell'_4 & \lambda & \ell'_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ell'_4 & \lambda & \ell'_3 \\ -m'_4 & m_\lambda & m'_3 \end{bmatrix}, \quad (4.54)
 \end{aligned}$$

e usando o fato que:

$$\begin{bmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -M \end{bmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 + M}}{(2j + 1)^{1/2}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle, \quad (4.55)$$

é trocando duas colunas, usando (4.54) temos:

$$\begin{bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{(-1)^{\ell_1 - \ell_2}}{(2\lambda + 1)^{1/2}} \langle \ell_1 \ell_2 00 | \lambda 0 \rangle, \quad (4.56)$$

$$\begin{bmatrix} \ell'_3 & \ell'_4 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{(-1)^{\ell'_3 - \ell'_4}}{(2\lambda + 1)^{1/2}} \langle \ell'_3 \ell'_4 00 | \lambda 0 \rangle, \quad (4.57)$$

$$\begin{bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \lambda \\ m_1 & -m_1 & -m_\lambda \end{bmatrix} = \frac{(-1)^{\ell_1 - \ell_2 + m_\lambda}}{(2\lambda + 1)^{1/2}} \langle \ell_1 \ell_2 m_1 - m_2 | \lambda m_\lambda \rangle, \quad (4.58)$$

$$\begin{bmatrix} \ell'_3 & \ell'_4 & \lambda \\ m'_3 & -m'_4 & m_\lambda \end{bmatrix} = \frac{(-1)^{\ell'_3 - \ell'_4 - m_\lambda}}{(2\lambda + 1)^{1/2}} \langle \ell'_3 \ell'_4 m'_3 - m'_4 | \lambda - m_\lambda \rangle. \quad (4.59)$$

Substituindo as soluções das integrais na expressão (4.51) obtemos a expressão final para a matriz-T dada por:

$$\left[T_{\ell_3 \ell_4}^{m_3 m_4} \right] = \left(\frac{2}{\pi} \right) \sum_{\substack{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 \\ \ell'_3 m'_3 \ell'_4 m'_4 \lambda m_\lambda}} \left[\frac{(2\ell_1 + 1)(2\ell_2 + 1)(2\ell'_3 + 1)(2\ell'_4 + 1)}{(2\lambda + 1)^2} \right]^{1/2} \times \quad (4.60)$$

$$\times \langle \ell_1 \ell_2 00 | \lambda 0 \rangle \langle \ell'_3 \ell'_4 00 | \lambda 0 \rangle \langle \ell_1 \ell_2 m_1 - m_2 | \lambda m_\lambda \rangle \langle \ell'_3 \ell'_4 m'_3 - m'_4 | \lambda - m_\lambda \rangle \times$$

$$\times \langle R_{\ell_2}^{m_2}(r_1) R_{\hat{k}_n \ell_4 \ell'_4}^{m_4 m'_4}(\hat{r}_2) | \frac{r_1^\lambda}{\hat{r}_1^{\lambda+1}} | R_{\ell_1}^{m_1}(r_1) R_{\hat{k}_0 \ell_3 \ell'_3}^{m_3 m'_3}(\hat{r}_2) \rangle$$

De posse da expressão final da matriz-T (4.60), voltamos para a expressão (4.48) dos coeficientes da expansão $B_{m_t m'_t}^{j_t}$ e a inserimos na equação. Calculado $B_{m_t m'_t}^{j_t}$ podemos finalmente calcular a seção de choque diferencial, usando a expressão (4.26).

Vamos tratar de alvos moleculares não planares, e para fazermos isto, utilizaremos o formalismo de moléculas com simetria C_{2v} , devido a redutibilidade ao grupo T_d . Segue-se então o formalismo para calcular a matriz de espalhamento inelástico, para alvos moleculares de simetria C_{2v} , lembrando do formalismo descrito na seção 4.1, podemos usar a expressão 4.2 e mostrar que na base j_t a amplitude de espalhamento, $B_{m_t m'_t}^{j_t}$, para transições tipo singleto é da forma

$$B_{m_t m'_t}^{j_t}(\hat{r}') = - \sum_{\substack{p_3 p_4 \ell_3 h_3 \\ \ell_4 h_4 m_3 m_4}} (2\ell_3 + 1)^{1/2} i^{\ell_3 - \ell_4} (-1)^{-m_3} T_{\ell_3 \ell_4}^{p_3 p_4} b^{p_4} b^{p_3} \times \quad (4.61)$$

$$\times \langle \ell_3 \ell_4 \ 0 m_t | j_t m_t \rangle \langle \ell_3 \ell_4 - m_3 m_4 | j_t m'_t \rangle Y_{\ell_4}^{m_t}(\hat{r}'),$$

onde: • p_3 e p_4 são índices das diferentes representações das funções do contínuo, incidente e espalhado;

• b^{p_3} e b^{p_4} são índices que diferenciam bases da mesma representação e são explicitados de acordo com a expressão (4.2). Um determinado h corresponde a valores para $m = +m$ e $-m$. Para a simetria C_{2v} tem-se h constantes, por exemplo, $h=2$ temos, $(m = -2, m = +2)$, $h=3$ $(m = -3, m = +3)$, assim por diante.

E da mesma forma descrita anteriormente, para o cálculo da seção de choque integral utilizamos a expressão (4.27).

5. MODELOS TEÓRICOS E CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

Neste trabalho foram feitas adaptações no cálculos computacionais da seção de choque diferencial SCD e para a seção de choque integral SCI, afim de deixá-los aptos a realizar cálculos de espalhamento inelástico de elétrons por moléculas não-lineares pertencentes ao grupo de simetria puntual C_{2v} . O objetivo é utilizarmos pela primeira vez este programa adaptado para moléculas de simetria C_{2v} , em conjunto com os programas computacionais igualmente adaptados MVSİ [44] e MOD [52] nos cálculos de espalhamento inelástico de elétrons por moléculas não-lineares. Nos cálculos computacionais, vamos considerar, somente transições tipo tripleto, sendo assim não foi incluído a parte devido a Born e a parte devido ao potencial direto. São consideradas apenas a parte referente a trocas para a matriz de transição T. O programa está preparado para fazer a leitura da matriz K diretamente do Schwinger modificado . A matriz de transição T é lida do programa MOD modificado [52]. Antes da utilização dos programas adaptados para este fim, foram feitos testes preliminares para obtenção de seções de choque elástica para as moléculas não lineares CH_3F e CH_4 pertencentes ao grupo de simetria puntual C_{3v} e T_d respectivamente. O testes preliminares foram feitos em comparação com outro programa preparado para cálculos de espalhamento elástico para moléculas de simetria qualquer. O pacote de programa usado para comparação dos dados é o MCF, que utiliza o Método das Frações Continuadas [53]. O objetivo dos testes é verificar se os dados gerados pelo pacote que adaptamos em conjunto com MVSİ seguido do MOD modificados, concordam com os dados gerados pelo pacote MCF, que é um programa computacional já bem utilizado neste tipo de cálculo e que possui trabalhos publicados na literatura [53, 54].

Neste capítulo é descrito um resumo dos cálculos computacionais que foram usados nos testes, bem com a descrição resumida da rotina dos programas, que possibilitaram os cálculos para a obtenção da seção de choque para o espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas de geometria não linear. Neste capítulo, também, é descrito resumidamente a teoria utilizada pelo método das frações continuadas, e no capítulo seguinte, são mostrados os resultados obtidos para os alvos moleculares estudados CH_4 e CH_3F .

5.1 *Descrição dos Programas Computacionais usados*

Abaixo segue o fluxograma apresentando a seqüência dos programas computacionais utilizados para os cálculos das SCD(s) e SCI(s). E em seguida é descrito resumidamente o que cada pacote computacional calcula neste processo.

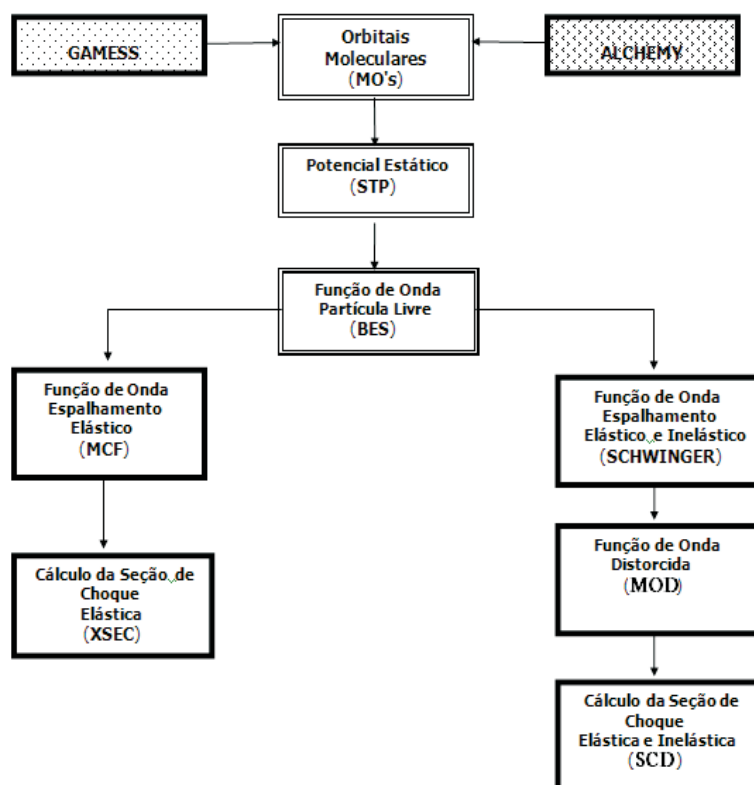


Fig. 5.1: Fluxograma dos programas usados nos cálculos computacionais

Para iniciar a utilização dos métodos MVSI e MCF para o estudo do espalhamento elétron-molécula é necessário determinar a função de onda das moléculas que constituem o alvo. Para isto, é feito o uso do método Hartree-Fock descrito na secção 2.4 deste trabalho. Para átomos, o problema de resolver a equação de Hartree-Fock é bastante simplificado devido à simetria esférica [55]. No caso de moléculas a complexidade é maior, pelo fato de perdemos essa simetria. No estudo do espalhamento de elétron-molécula, o alvo pode ser descrito em termos de orbitais moleculares MO's. Nos pacotes computacionais usados neste trabalho nos cálculos das seções de choque, os MO's foram obtidos através de programas com esse objetivo. Entre vários programas disponíveis gratuitamente com essa finalidade na rede de computadores, foram usados neste trabalho os programas GAMESS [15, 16] e ALCHEMY [17].

O GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) Versão 6 de junho de 1999 e o ALCHEMY são usados para cálculos de estrutura eletrônica, e fornecem os orbitais moleculares em termos de uma base $\{\mu_j(\hat{r})\}$ de funções gaussianas cartesianas obtidas na literatura. Um exemplo de uma fonte bastante usada na literatura, é as bases gaussianas fornecidas por Dunning [56, 57].

Para uma base de n funções gaussianas fornecidas;

$$\{\mu_1(\vec{r}), \mu_2(\vec{r}), \dots, \mu_n(\vec{r})\}, \quad (5.1)$$

os programas geram os coeficientes $c_{ij}\mu_j(\vec{r})$ da expansão dos MO's. Os orbitais moleculares são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO-MO) [58] na forma:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n c_{ij}\mu_j(\vec{r}) \quad (5.2)$$

onde;

$$\mu_j(\vec{r}) \equiv \mu_{lmn}^{\mathbf{A}}(\vec{r}) = N_{lmn}(x - A_x)^l(y - A_y)^m(z - A_z)^n \exp(-\alpha |\vec{r} - \mathbf{A}|^2), \quad (5.3)$$

sendo $\mathbf{A} = (A_x, A_y, A_z)$ o vetor posição do centro da função gaussiana (que geralmente coincide com um núcleo atômico), α é um expoente característico da base e os índices N_{lmn} são os coeficientes de normalização. As funções com os índices $l + m + n = 0, 1, 2, 3, \dots$ são representadas por funções tipo s, p, d, f, \dots

Em seguida é calculado o potencial estático. Nos cálculos efetuados pelo programa, são feitas expansões em harmônicos esféricos do potencial estático e dos orbitais moleculares gerados por um dos dois pacotes de programas descritos anteriormente. No pacote computacional a expansão dos MO's em harmônicos esféricos é escrita como;

$$\mu_{lmn}^{\mathbf{A}}(\vec{r}) = \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} (\mu_{lmn}^A(r))_{l',m'} Y_{l',m'}(\hat{r}), \quad (5.4)$$

no cálculo computacional a equação 5.4 é truncada convenientemente em um valor de ℓ' máximo, que depende da exatidão desejada nos cálculos.

Os orbitais moleculares $\phi_i(\vec{r})$ descritos na equação (5.2) são expandidos em ondas parciais na forma:

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l_1 m_1} [\phi_i(r)]_{l_1 m_1} Y_{l_1 m_1}(\hat{r}), \quad (5.5)$$

onde a componente $[\phi_i(r)]_{l_1 m_1}$ é obtida somando-se as contribuições de expansões de todas as funções gaussianas da base que foram expandidas em harmônicos esféricos:

$$[\phi_i(r)]_{l_1 m_1} = \sum_{lmnA} c_{lmn} [\mu_{lmn}^A(r)]_{l_1 m_1}. \quad (5.6)$$

Na sequência o pacote computacional realiza o cálculo do potencial estático $V_{st}(\vec{r})$, que é dividido em duas partes, a parte eletrônica $V_{st}^{e-}(\vec{r})$ e a parte nuclear $V_{st}^N(\vec{r})$:

$$V_{st}(\mathbf{r}) = V_{st}^{e-}(\mathbf{r}) + V_{st}^N(\mathbf{r}). \quad (5.7)$$

Tanto a parte eletrônica $V_{st}^{e-}(\vec{r})$ quanto a parte nuclear $V_{st}^N(\vec{r})$ são escrita na forma de ondas parciais como:

$$V_{st}^{e-}(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[V_{st}^{e-}(r) \right]_{lm} Y_{lm}(\hat{r}), \quad (5.8)$$

$$V_{st}^N(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[V_{st}^N(r) \right]_{lm} Y_{lm}(\hat{r}), \quad (5.9)$$

Com as expressões 5.8 e 5.9 escreve-se o potencial total 5.7 expandido em ondas parciais:

$$[V_{st}(r)]_{lm} = \left[V_{st}^{e-}(r) \right]_{lm} + \left[V_{st}^N(r) \right]_{lm}. \quad (5.10)$$

As componentes $[\phi_i(r)]_{lm}$ (5.6) e $[V_{st}(r)]_{lm}$ (5.10) são armazenadas em arquivos de saída, e serão utilizados nos cálculos dos métodos MCF e MVSI.

Na sequência é realizado o cálculo das componentes da expansão de uma função de onda plana em ondas parciais. O cálculo de funções de Riccati-Bessel

$$\mathcal{S}_l(kr) = kr j_l(kr), \quad (5.11)$$

e de funções de Riccati-Neumann

$$\mathcal{C}_l(kr) = -kr \eta_l(kr), \quad (5.12)$$

onde $j_l(kr)$ e $\eta_l(kr)$ são as funções de Bessel e de Neumann, respectivamente e k é o número de onda dado em unidades atômicas por:

$$k = \sqrt{\frac{E}{13.6058}}, \quad (5.13)$$

onde E o valor da energia em eV (elétron-Volt). Estas funções são calculadas para os pontos da grade radial definida no programa que realizou os cálculos do potencial estático e armazenadas em um arquivo de saída, que será utilizado nos cálculos computacionais do MCF e MVSİ separadamente.

No programa computacional MCF é feito o cálculo da matriz K de espalhamento, e em seguida é feito os cálculos das seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de camada fechada e de qualquer simetria.

Os cálculos utilizando MVSİ combinado com o MOD modificados cuja teoria foi descrita no capítulo 4, são utilizados para resolver as equações de espalhamento de elétrons por moléculas não lineares que possuam simetria C_{2v} .

Finalmente utilizando as equações de espalhamento resolvidas e o pacote computacional MOD adaptado para moléculas não planares, pode-se calcular a seção de choque diferencial e total elástica e inelástica por impacto de elétrons sobre um alvo molecular.

5.2 *Método Comparativo Usado*

5.2.1 *Método das Frações Continuadas (MCF)*

O pacote computacional MCF realiza o cálculo da matriz K para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas, usando potencial estático ou estático-troca. Todos os pacotes de programas do MCF foram desenvolvidos na linguagem FOTRAN 90.

O MCF é utilizado no cálculo das funções de ondas espalhadas, onde este método, re-

solve exatamente a equação de Lippmann-Schwinger para um dado potencial de interação, por meio da redefinição de um potencial “ enfraquecido ” depois de cada interação.

5.2.2 *Descrição Teórica do MCF*

A resolução da equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de elétrons por átomos via MCF foi proposta primeiramente por Horáček e Sasakawa [59] em 1983. Naquele trabalho os autores aplicaram o método no espalhamento de elétrons por átomos de hidrogênio ao nível das aproximações de potencial estático e estático-troca, onde constatou-se a eficiência do MCF no tratamento de problemas de espalhamento elétron-átomo. A partir daí, diversas versões estendidas [60, 61, 62] e vários testes numéricos [59, 63] foram realizados. Em todos testes feitos constatou-se a rápida convergência do MCF, mesmo para um potencial de interação forte, habilitando assim a utilização do método no estudo de espalhamento elétron-átomo e elétron-molécula.

A partir de 1995 o MCF foi estendido por Lee e col. para estudos de espalhamento de elétrons por moléculas tanto a nível mono-canal quanto multi-canal [47, 64, 65, 66, 67]. A seguir apresentaremos de maneira resumida a formulação do MCF para espalhamento mono-canal descrita por Horáček e Sasakawa [59].

A equação de espalhamento do elétron do contínuo para um dado potencial não-local U é:

$$\phi = u + G_0 U \phi, \quad (5.14)$$

onde G_0 é a função de Green da partícula livre, ϕ , é a solução exata das funções de onda de espalhamento e u a função de onda da partícula livre.

O objetivo é calcular a matriz de espalhamento K definida por:

$$K = \langle u | U | \phi \rangle. \quad (5.15)$$

Admitindo que a primeira aproximação de Born para K, seja diferente de zero, ou seja, $\langle u|U|u\rangle \neq 0$ podemos definir um potencial “ enfraquecido ” $U^{(1)}$ como:

$$U^{(1)} = U - \frac{U|u\rangle\langle u|U}{\langle u|U|u\rangle}. \quad (5.16)$$

O operador $U^{(1)}$ definido desta forma é ortogonal a $|u\rangle$, ou seja $U^{(1)}|u\rangle = \langle u|U^{(1)} = 0$.

Substituindo a equação (5.16) na equação (5.14), obtemos:

$$\phi = |u\rangle + (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} G_0 U |u\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle}. \quad (5.17)$$

Agora definimos duas funções, $|u_1\rangle$ e $|\phi_1\rangle$, como:

$$|u_1\rangle = G_0 U |u\rangle, \quad (5.18)$$

$$|\phi_1\rangle = (1 - G_0 U^{(1)})^{-1} |u_1\rangle. \quad (5.19)$$

Em termos das definições (5.18) e (5.19) podemos escrever a equação (5.17) da seguinte forma:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|\phi\rangle}{\langle u|U|u\rangle}. \quad (5.20)$$

Multiplicando $\langle u|U$ pela esquerda nos dois lados da equação (5.20), e após alguma álgebra, obtemos:

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{\langle u|U|u\rangle}{\langle u|U|u\rangle - \langle u|U|\phi_1\rangle}. \quad (5.21)$$

Ainda, se inserirmos a equação (5.21) na equação (5.15), podemos escrever uma nova expressão para a matriz-K dada por:

$$K = \frac{\langle u|U|u \rangle^2}{\langle u|U|u \rangle - \langle u|U|\phi_1 \rangle}. \quad (5.22)$$

Com o conjunto de equações que foram descritas até aqui nesta seção, foi concluída a primeira parte do cálculo correspondente a iteração zero. Para a próxima etapa realizaremos um procedimento semelhante. Da equação (5.19) podemos observar que as funções ϕ_1 satisfazem a equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\phi_1\rangle = |u_1\rangle + G_0 U^{(1)} |\phi_1\rangle. \quad (5.23)$$

Pode-se perceber, que a equação descrita acima é do mesmo tipo da equação (5.14) descrita inicialmente, portanto para esta nova etapa será realizado um procedimento análogo ao da etapa anterior. Desta forma pode-se descrever um novo conjunto de equações expressas como:

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)} |u_1\rangle \langle u_1| U^{(1)}}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle}, \quad (5.24)$$

$$|u_2\rangle = G_0 U^{(1)} |u_1\rangle, \quad (5.25)$$

$$|\phi_2\rangle = (1 - G_0 U^{(2)})^{-1} |u_1\rangle, \quad (5.26)$$

onde o potencial $U^{(2)}$ é ortogonal a $|u\rangle$ e $|u_1\rangle$ ou seja:

$$U^{(2)} |u\rangle = U^{(2)} |u_1\rangle = 0, \quad \langle u|U^{(2)} = \langle u_1|U^{(2)} = 0. \quad (5.27)$$

Procedendo da mesma maneira que a primeira etapa, obtemos as seguintes equações para $|\phi_1\rangle$ e $|\phi_2\rangle$:

$$|\phi_1\rangle = |u_1\rangle + |\phi_2\rangle \frac{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle}{\langle u_1|U^{(1)}|u_1\rangle - \langle u_1|U^{(1)}|\phi_2\rangle}, \quad (5.28)$$

$$|\phi_2\rangle = |u_2\rangle + G_0 U^{(2)} |\phi_2\rangle. \quad (5.29)$$

Este procedimento é repetido e após N etapas temos:

$$|u_{N+1}\rangle = G_0 U^{(N)} |u_N\rangle, \quad (5.30)$$

$$|\phi_{N+1}\rangle = |u_{N+1}\rangle + G_0 U^{(N+1)} |\phi_{N+1}\rangle, \quad (5.31)$$

$$|\phi_N\rangle = |u_N\rangle + |\phi_{N+1}\rangle \frac{\langle u_N|U^{(N)}|u_N\rangle}{\langle u_N|U^{(N)}|u_N\rangle - \langle u_N|U^{(N)}|\phi_{N+1}\rangle}, \quad (5.32)$$

onde o potencial $U^{(N)}$ é ortogonal a $|u_i\rangle$ ou seja:

$$U^{(N)} |u_i\rangle = \langle u_i|U^{(N)} = 0 \quad (i = 0, 1, \dots, N-1). \quad (5.33)$$

Para cada iteração N, o operador $U^{(N)}$ torna-se cada vez mais fraco. Deste modo pode-se finalizar o procedimento após um determinado número de etapas M. Portanto negligenciando o termo $G_0 U^{(M)} \phi_M$, teremos que:

$$\phi_M \cong u_M, \quad (5.34)$$

e usando as equações (5.30) e (5.32) pode-se construir a função de onda $|\phi\rangle$. Das equações (5.30) e (5.33) podemos também obter as seguintes relações:

$$\langle u_N | U^{(N)} | u_{N+2} \rangle = \langle u_{N+1} | U^{(N+1)} | u_{N+1} \rangle, \quad (5.35)$$

$$\langle u_N | U^{(N)} | u_{N+M} \rangle = 0, \quad \text{para } M = 3, 4, \dots, \quad (5.36)$$

aqui temos que: $|u_0\rangle = |u\rangle$, $U^{(0)} = U$.

Vamos definir agora uma amplitude parcial K_i ($1, 2, 3, \dots$), por:

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | \phi_i \rangle. \quad (5.37)$$

Utilizando as equações (5.30), (5.32), (5.35) e (5.36), podemos escrever K_i na forma de uma fração contínua:

$$K_i = \langle u_{i-1} | U^{(i-1)} | u_i \rangle + \frac{\langle u_i | U^{(i)} | u_i \rangle^2}{\langle u_i | U^{(1)} | u_i \rangle - K_{i+1}}. \quad (5.38)$$

Pode-se calcular a amplitude K_1 através da equação (5.38), que está relacionada à matriz de espalhamento por:

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1}. \quad (5.39)$$

onde

$$K_B = \langle u | U | u \rangle. \quad (5.40)$$

Uma vez obtida K_1 , a função de onda $|\phi\rangle$ é calculada com auxílio de $|\phi_1\rangle$ através da equação (5.21)

$$|\phi\rangle = |u\rangle + |\phi_1\rangle \frac{K_B}{K_B - K_1}. \quad (5.41)$$

Em resumo, iniciamos com $i=1$. A amplitude parcial K_1 é calculada inserindo $K_2 = 0$ na equação (5.38),

$$K_1 = \langle u|U|u_1 \rangle + \langle u_1|U^{(1)}|u_1 \rangle. \quad (5.42)$$

Vamos armazenar as duas integrais $\langle u|U|u_1 \rangle$ e $\langle u_1|U^{(1)}|u_1 \rangle$ e a função u_1 na memória. E para $i = N(> 2)$, vamos calcular a função u_N , e as duas integrais $\langle u_{N-1}|U^{N-1}|u_N \rangle$ e $\langle u_N|U^{(N)}|u_N \rangle$. Iremos armazenar estas na memória, e descartaremos u_{N-1} . Agora vamos colocar $K_{N+1} = 0$, e calculamos K_N , $K_{N+1} = 0$, ..., K_1 usando $\langle u_{i-1}|U^{i-1}|u_i \rangle$ e $\langle u_i|U^{(i)}|u_i \rangle$ para $i = 1, 2, \dots, N$, e novamente, vamos armazenar. Este procedimento é repetido no cálculo de K_{N+1} . Vamos calcular $\langle u_N|U^{(N)}|u_{N+1} \rangle$ e $\langle u_{N+1}|U^{(N+1)}|u_{N+1} \rangle$ e a função u_{N+1} . Estes são armazenados na memória e descartamos u_N . É calculado u_{N+1} colocando $u_{N+2} = 0$. Os valores melhorados de K_N, \dots, K_1 são obtidos usando o valor de K_{N+1} e das integrais armazenadas $\langle u_{i-1}|U^{i-1}|u_i \rangle$ e $\langle u_i|U^{(i)}|u_i \rangle$ para $i = 1, 2, \dots, N$.

Este procedimento será repetido quantas vezes forem necessárias, até percebermos que o valor K_1 pare de sofrer variações. Quando isto ocorrer, finalizamos o procedimento iterativo. De posse do valor de K_1 , vamos inseri-lo na equação (5.42) para fazermos o cálculo da amplitude de espalhamento. De posse dos valores convergidos de K_N, \dots, K_1 , e utilizando a equação (5.37) nas equações (5.28), (5.32), e (5.41) podemos calcular finalmente a função de onda de espalhamento.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Espalhamento Eletrônico por Molécula de Fluorometano (CH_3F)

Devido ao interesse básico na natureza fundamental de estruturas eletrônicas e de processos moleculares do espalhamento, assim como suas aplicações na química do plasma e nas ciências materiais, um estudo de processos elásticos no espalhamento de elétron pelo Fluorometano CH_3F , tornou-se cada vez mais importante nos últimos anos [68], e mais recentemente continua atraindo muito interesse no campo de pesquisa da física atômica e molecular [69]. Por esses fatos, para avaliar os dados gerados nos cálculos realizados pelo programa MCF na obtenção de SCD's elásticas, escolhemos a molécula de CH_3F por não possuir simetria linear e por possuir bastante informações na literatura [70, 71]. A figura abaixo mostra a geometria da molécula do fluorometano.

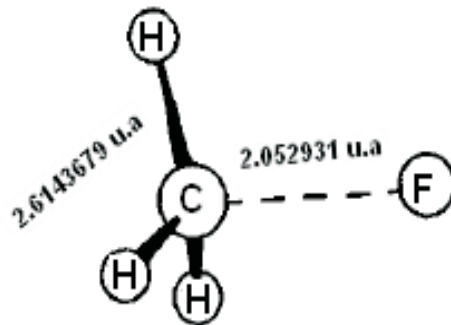


Fig. 6.1: Geometria para a molécula CH_3F [72]

6.1.1 A Função de Onda Molecular

A molécula de Fluorometano neutra possui 18 elétrons, pertence ao grupo de simetria puntual C_{3v} , possui um momento de dipolo permanente, e na condição de equilíbrio as distâncias internucleares são de $r_{CF} = 2.052931 \text{ u.a}$ e $r_{CH} = 2.6143679 \text{ u.a}$. As funções de onda RHF (camada fechada) foram obtidas com o uso dos programas GAMESS. Para a obtenção das funções de onda para a molécula de Fluorometano CH_3F , foram usadas funções de base atômicas obtidas de Dunning [56, 57], complementando a base com funções tipo s, p e d.

A tabela abaixo mostra algumas propriedades desta molécula, que foram geradas pelo programa GAMESS ou obtidas na literatura.

Tab. 6.1: Dados obtidos ou gerados, para as funções de onda da molécula CH_3F

Programa e Simetria	Energia total (u.a.)	Polarizabilidade (u.a.)	μ (u.a.)	
GAMESS (C_{3v})	-139.0714741751	-	-	
Comparado ⁿ / Obtido ⁿ	-139.0091819000 ^a	18.003 ^a	1.86 ^b	

^aComparado de [70]^a Obtido de [73]^b.

6.1.2 Seção de Choque Diferencial Elástica

No presente cálculo foi considerado o potencial estático-troca, e houve a necessidade da inclusão do efeito de polarização para descrever melhor as seções de choque para baixas energias. O gráfico da figura (6.2) mostra os resultados para energia de 30 eV incluindo o potencial de polarização. Os resultados obtidos são comparados com os dados experimentais de Tanaka e *col.* [74].

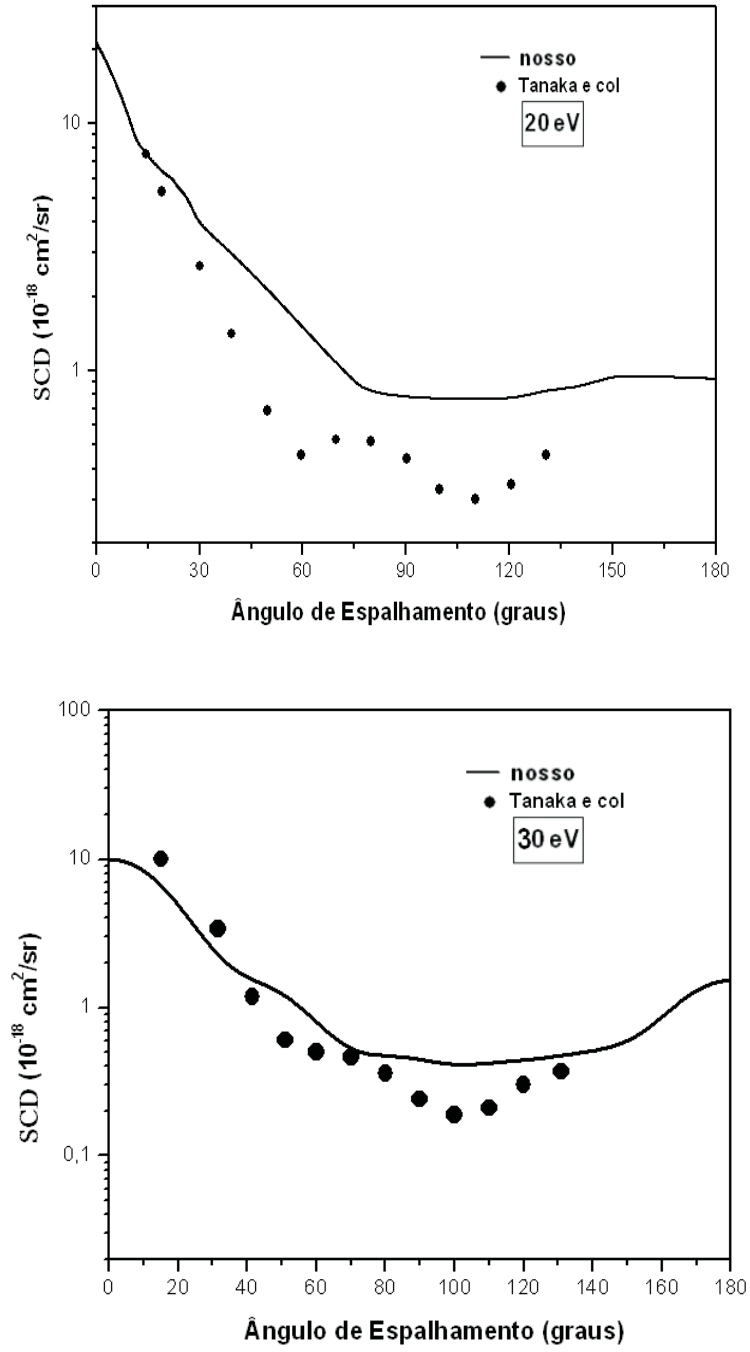


Fig. 6.2: Espalhamento elástico $e^- - CH_3F$, energia de impacto igual a 20 eV e 30 eV. Linha cheia, resultados obtidos usando MCF com polarização ($\ell = 3$); círculo cheio, dados experimentais Tanaka e col.. [74].

6.2 Espalhamento Eletrônico por Molécula de Metano (CH_4)

Nos últimos anos, houve um significativo avanço tecnológico e vários estudos teóricos e experimentais de espalhamento elástico de elétrons por moléculas poliatômicas foram realizados. Podemos citar como exemplo, alguns trabalhos encontrados na literatura [75, 76, 77, 78, 79]. Embora o estudo das colisões de baixa energia entre elétron-molécula possuir grande interesse tanto teórico quanto prático [80], até o presente momento, ainda existe pouca informação quantitativa de seções de choque eletrônicas de processos inelásticos, em especial para moléculas poliatômicas. Este fato reflete a dificuldade de se obter dados experimentais e de modelos teóricos adequados que possam reproduzir este tipo de fenômeno físico envolvendo moléculas poliatômicas.

Neste trabalho nosso interesse é produzir dados de excitação eletrônica por molécula de CH_4 . O estudo em processos de espalhamento elástico desta molécula continua, mais recentemente podemos citar o trabalho de Cho e col.[75]. Isto decorre do fato, da molécula de metano CH_4 possuir um papel importante em vários processos químicos e físicos.

No entanto, para processos de espalhamento inelástico por molécula de CH_4 , os dados encontrados na literatura são poucos ou quase nenhum. Nesta seção, são mostrados os resultados do estudo feito, para o espalhamento eletrônico, elástico e inelástico por molécula de CH_4 .

6.2.1 A Molécula de Metano (CH_4)

O metano CH_4 é o hidrocarboneto mais simples, sendo a primeira substância da série dos alcanos. O metano é um gás inodoro e incolor, sua molécula é tetraédrica e apolar,

de pouca solubilidade na água e, quando adicionado ao ar se transforma em mistura de alto teor explosivo. O gás metano pode ser obtido nos tratamentos de esgoto, por meio de processos biológicos. É o principal constituinte do gás natural e do biogás. Importante matéria-prima na produção de outros compostos orgânicos. O metano é considerado o terceiro gás que provoca efeito estufa (depois do dióxido de carbono e vapor d'água). Ele possui um menor tempo de residência na atmosfera, quando comparado com o CO_2 . No entanto, ele possui um potencial de aquecimento 60 vezes maior. Além da alta capacidade de absorção de radiação infravermelha, o metano gera outros gases do efeito estufa, CO_2 e O_3 troposférico e vapor de água estratosférico. A força da ligação covalente carbono-hidrogênio no metano está entre as mais fortes de todos os hidrocarbonetos, e por isso, seu uso como feedstock (mantimento) químico é limitado. A procura por catalisadores que possam facilitar a ativação da ligação C-H no metano e outros alcanos leves é uma área de pesquisa com importância industrial considerável. Pode ser convertido em metanol por oxidação catalítica [81].

6.2.2 A Função de Onda Molecular

A molécula de metano neutra possui 10 elétrons, é uma molécula tetraédrica com simetria do grupo puntual T_d . Em sua configuração fundamental possui 3 orbitais e a sua configuração eletrônica é $1a_1^2 2a_1^3 t_2^6$. A simetria t_2^6 pode ser reduzida para C_{2v} , com t_2^6 representado pela soma dos orbitais $3a_1^2, 1b_1^2, 1b_2^2$.

As funções de onda RHF (camada fechada) foram obtidas com o uso dos programas GAMESS e ALCHEMY. Para a obtenção das funções de onda para a molécula de metano CH_4 , foram usadas funções de base atômicas obtidas de Dunning [56, 57], e foram acrescentadas mais algumas funções tipo s, p e d. Estas funções atômicas são funções do tipo gaussianas cartesianas dada pela equação 5.3. A tabela 6.1 abaixo mostra o conjunto de funções que foram usadas para a molécula CH_4 neste trabalho.

Tab. 6.2: Conjunto de funções de base gaussianas

Átomo	<i>s</i>		<i>p</i>		<i>d</i>	
	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.	Exp.	Coef.
C	4232.000	0.0062280	18.155700	0.0391960	1.5000000	1.0000000
	634.8820	0.0476760	3.9864000	0.2441439	0.7500000	1.0000000
	146.0970	0.2314390	1.1429000	0.8167747	0.3000000	1.0000000
	42.49740	0.7891080	0.3594000	1.0000000		
	14.18920	0.7917510	0.1146000	1.0000000		
	1.9666000	0.3218700	0.0458400	1.0000000		
	5.1477000	1.0000000	0.0200000	1.0000000		
	0.4962000	1.0000000				
	0.1533000	1.0000000				
	0.0613200	1.0000000				
	0.0300000	1.0000000				
	0.0100000	1.0000000				
	0.0030000	1.0000000				
H	33.644400	1.0000000	1.0000000	1.0000000		
	5.0579600	1.0000000	0.5000000	1.0000000		
	1.1468000	1.0000000	0.1000000	1.0000000		
	0.3211440	1.0000000				
	0.1013090	1.0000000				

Para testar a confiabilidade dos dados gerados pelo pacote modificado MOD para trabalhar com simetria não lineares, as funções de onda RHF foram obtidas considerando as simetrias C_{2v} para os programas GAMESS e ALCHEMY e para a simetria T_d usando apenas o GAMESS na geometria de equilíbrio com $r_{CH} = 2,0507 u.a.$ e $r_{HH} = 3,3487 u.a.$ que é programado para qualquer tipo de simetria. Porém o pacote GAMESS é limitado a gerar apenas os MO's, não possibilitando (até onde se sabe) a geração dos orbitais virtuais, orbitais os quais, são fornecidos pelo ALCHEMY. Como temos como objetivo, a utilização do nosso pacote modificado MOD em conjunto com o pacote Schwinger modificado [43] para trabalhar com simetria C_{2v} , na geração de dados inéditos para a excitação eletrônica da molécula metano, utilizaremos o ALCHEMY para gerar os MO's e os orbitais virtuais nos cálculos para a excitação do CH_4 .

A tabela abaixo mostra algumas propriedades desta molécula, que foram gerados

nestes cálculos utilizando os programas GAMESS e ALCHEMY.

Tab. 6.3: Dados obtidos para as funções de onda da molécula CH_4

Programa e Simetria	Energia total (u.a.)	Polarizabilidade (u.a.)	μ (u.a.)
GAMESS (C_{2v})	-40.2118486617	17.50	0
ALCHEMY (C_{2v})	-40.2118226000	17.50	0
GAMESS (T_d)	-40.2118486620	17.50	0
Comparado ⁿ / Obtido ⁿ	-40.215500000 ^a	17.50 ^b	0 ^c

^aComparado de [82]^a Obtido de [83]^b. Obtido [81]^c

Tab. 6.4: Energia de excitação para a molécula CH_4

Programa	Simetria (u.a.)	Energia de excitação (u.a.)	Energia de excitação (u.a.)
ALCHEMY (C_{2v})	3A1	10.859	9,65 - 10,33
	1B1	10.720	
	1B2	10.720	
Calculado ⁿ / Comparado ⁿ	Calculado ^a	Calculado ^a 1^3T_2	Experimental ^b

ALCHEMY^a Comparado de [13, 14]^b.

A comparação entre os resultados obtidos pelo método de RFH, para a energia mostrados na tabela 6.3, foram obtidos pelos programas GAMESS e ALCHEMY para as simetrias C_{2v} e T_d , e estão de bom acordo com os dados obtidos na literatura [82]. Os dois programas computacionais citados acima, também confirmam a condição apolar da molécula de metano (CH_4) nos resultados obtidos com os cálculos.

A energia de excitação dos estados eletrônicos do metano, foram assunto de numerosos estudos experimentais e teóricos [84], e mostram que a determinação experimental da própria energia de excitação da molécula, isto é, a energia de transição para o primeiro estado excitado deste alvo, ou seja o metano, é extremamente complicado. Este fato decorre entre outros, da própria simetria T_d da molécula, e do uso de energias próximas ao limiar da excitação onde os estados da molécula são dissociativos. Na tabela

6.4 são mostrados as energias de excitação calculadas para as respectivas simetrias e são comparadas com faixa de energia obtida experimentalmente.

6.2.3 Seção de Choque Diferencial Elástica

Realizamos primeiramente a reprodução dos dados do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de metano. No presente cálculo foi considerado o potencial estático-troca, e houve a necessidade da inclusão do efeito de polarização para descrever melhor as seções de choque para baixas energias. O gráfico da figura (6.3) mostra os resultados para energia de 30 eV incluindo o potencial de polarização. Os resultados obtidos são comparados com os dados experimentais de Shyn e Cravens [78] e Boesten e Tanaka [79], e são referentes às seções de choque diferencial elástica com funções de onda tipo RHF, na faixa de energia de 30 eV, para o espalhamento elástico de elétron por molécula CH_4 . As funções de onda da molécula foram obtidas utilizando os programas GAMESS na obtenção do MO's para o programa computacional MCF. A figura mostra, também, os resultados considerando a simetria T_d e C_{2v} utilizando o ALCHEMY na obtenção das funções de onda da molécula de metano, complementados com os cálculos computacionais do *Schwinger* modificado considerando a simetria C_{2v} para a representação da molécula de metano. Como se pode observar pelo gráfico, os dados estão de bom acordo com os obtidos na literatura, e a expectativa do pacote computacional modificado para cálculos de SCD's para moléculas de simetria não planar usando o MVSI também adaptado para esta simetria para o espalhamento elástico são satisfatórios em comparação ao MCF, já bem utilizado neste tipo de cálculo, mas porém, a expansão em ondas parciais requer mais termos para atingir a convergência. O teste do pacote adaptado nos deu confiabilidade nas adaptações feitas, e nos cálculos que serão realizados neste trabalho, para a excitação eletrônica de moléculas de simetria não planar.

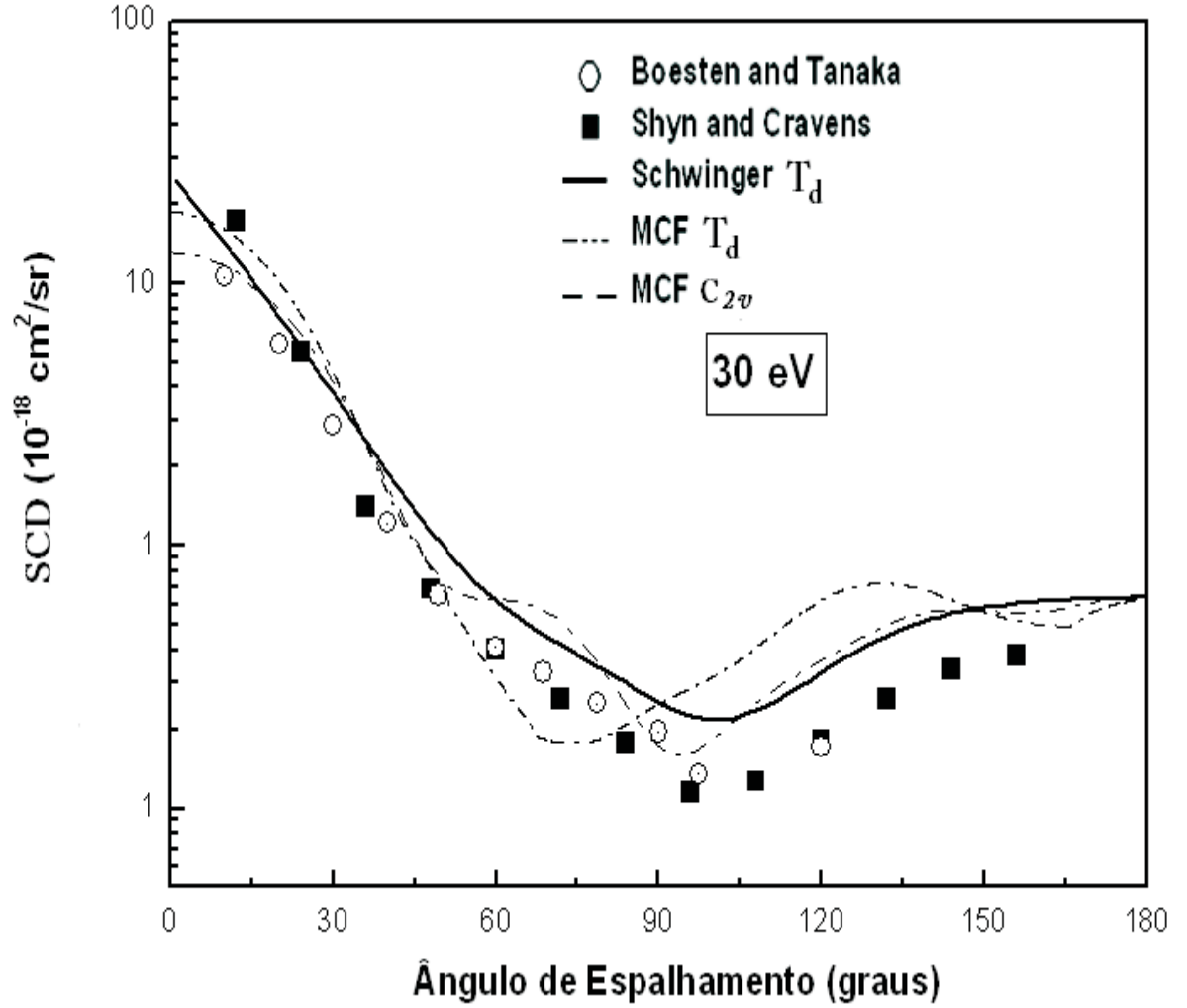


Fig. 6.3: Espalhamento elástico $e^- - \text{CH}_4$, energia de impacto igual a 30 eV. Linha cheia, resultados obtidos usando Schwinger com polarização ($\ell = 12$); Linha curta pontilhada, resultados obtidos usando MCF com Simetria T_d com polarização ($\ell = 5$), linha longa pontilhada, resultados obtidos usando MCF com Simetria C_{2v} sem polarização ($\ell = 3$), quadrado cheio, dados experimentais Shyn e Cravens [78]; círculo vazio, dados experimentais Boesten e Tanak [79]

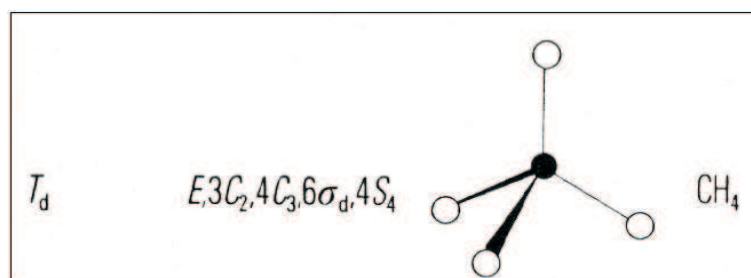
6.2.4 Representação da Simetria T_d do CH_4 na forma redutível C_{2V}

Neste trabalho escolhemos para realizar os cálculos para excitação eletrônica, a molécula do metano CH_4 , pelo fato de haver até o presente momento, pouca ou quase nenhuma informação sobre cálculos de excitação eletrônica desta molécula, apesar de estar constantemente em evidência nos estudos de espalhamento eletrônico. A molécula de metano é uma molécula tetraédrica pertencente ao grupo puntual T_d . A tabela 6.4 mostra os elementos de simetria para moléculas pertencentes ao grupo puntual T_d [85].

T_d ($\bar{4}3m$)	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2))$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

Fig. 6.4: Tabela de Caracteres do Grupo Puntual T_d

A molécula do CH_4 , possui três operações de simetria, a identidade (E) (presente em todos os grupos puntuais), a rotação (C_n) de $2\pi/n$ em torno do eixo principal e a reflexão (σ_d) num plano contendo o eixo principal [86]. A a figura 6.5 mostra os elementos de simetria comuns ao metano CH_4 [87].

Fig. 6.5: Elementos de Simetria comuns ao CH_4

A molécula de CH_4 é redutível ao grupo puntual C_{2v} . A tabela 6.5 mostra os elementos de simetria pertinentes as moléculas do grupo puntual C_{2v} .

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Fig. 6.6: Tabela de caracteres do grupo puntual C_{2v} [85].

A representação redutível do CH_4 é feita através das operações de simetria: C_2 , correspondendo a uma operação de uma rotação ($n=2$) de $2\pi/2$, onde as componentes x e y trocam de sinal e σ_d , que representa uma reflexão num plano contendo o eixo principal e bissectando dois eixos binários perpendiculares ao eixo principal, onde o componente y é invertida. Estas operações de simetria estão indicadas na figura 6.7.

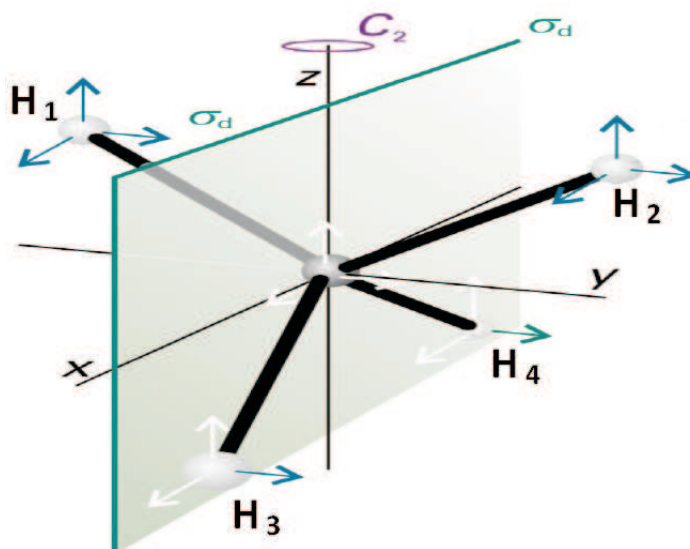


Fig. 6.7: A figura mostra alguns elementos de simetria no CH_4 [88].

Através desta representação redutível (C_{2v}) do CH_4 , foi utilizado neste trabalho de forma inédita, a simetria C_{2v} para compor a simetria T_d da molécula CH_4 , e, em conjunto com os pacotes computacionais adaptados MVSI seguido do MOD descritos no capítulo 4, pode-se calcular os dados da excitação eletrônica da molécula do metano (CH_4). Esta composição foi feita da seguinte forma, utilizando a molécula na simetria C_{2v} de forma não planar, arrancou-se elétrons dos orbitais $3a_1^2$, $1b_1^2$ e $1b_2^2$ respectivamente, promovendo-os para o primeiro estado excitado $4a_1$ (*que neste trabalho usamos para representar o primeiro estado excitado*), depois é feita uma soma incoerente dos estados excitados de cada simetria, para compor a simetria ${}^1t_2^6$ da molécula CH_4 .

6.2.5 Resultados para Seção de Choque Diferencial e Integral de Excitação Eletrônica do CH_4

Os cálculos das seções de choque inelásticas para o espalhamento $e^- - CH_4$ abrangeram a faixa de energia do limiar da excitação “calculado neste trabalho” para o estado tripleto 10.860 eV até 100 eV, e para a energia de 20 eV e 30 eV para o estado singleto.

Nas figuras 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12 são mostrados os gráficos das SCD's para excitação do tipo tripleto a nível de dois canais desacoplados ($4a_1 \rightarrow 3sa_1$) para a molécula de metano, onde em todas as energias foi incluído o termo de polarização. Os dados dos gráficos foram comparados com os dados da única fonte encontrada na literatura a respeito do estudo teórico do espalhamento inelástico por molécula de metano. Nossa referência é o artigo “*Electronic excitation of CH_4 by low-energy electron impact*” de Carl Winstead e col. publicado em 1992 [84]. Neste trabalho os autores usaram nos cálculos o “Schwinger Multichannel”.

Pode-se notar nos gráficos que a base que nós usamos nos cálculos, pode ser considerada muito boa, visto que na primeira interação a curva já está praticamente convergida. Embora exista diferença para baixa energia, entre os dados que nós calculamos e os dados teóricos comparativos [84], esta diferença diminui com o aumento da energia incidente. Este fato em parte pode ser explicado pela diferença entre os métodos usados. A energia de excitação calculada pelos autores no trabalho tido como referência para o estado tripleto é de 10.86 eV, e está de bom acordo com a energia que calculamos usando o programa *ALCHEMY* para a excitação tipo tripleto citada anteriormente. Em seguida para finalizar a apresentação dos dados obtidos para transições tipo singleto-tripletto é apresentado o gráfico da seção de choque intergral (SCI) em função da energia, na faixa de 10,860 eV até 30 eV, comparado com os valores obtidos na referência. Como é mostrado na figura deste gráfico, a forma da curva usada como comparação foi reproduzida, ocorrendo um deslocamento da posição dos máximos, que é em torno dos 11.8 eV para nossos dados e em torno dos 16.4 eV para os dados comparados. São mostrados na figura curvas para 2, 3 e 7 canais, considerados no Schwinger Multicanal dos autores.

Na sequência é mostrado a curva obtida para a transição tipo singleto-singleto ($1^1T_2 \rightarrow 3sa_1$) sem completar com Bohr, fazendo expansões para $\ell=17$. A energia de excitação calculada neste trabalho para este estado é de 11,238 eV para a simetria $3sa_1$, e de 11.179 eV para as simetrias $1b_1$ e $1b_2$, e a teórica comparada é de 11.24 eV.

Para finalizar mostramos um gráfico da seção de choque diferencial somando-se os estados tripleto e singleto, comparados com um dos poucos dados experimentais existentes na literatura e os dados obtidos por Carl Winstead e col. [84]. Podemos notar que a tendência entre as curvas obtida neste trabalho e a comparada, segue a mesma da discussão anterior, mesmo em relação aos dados experimentais. As tabelas 6.5, 6.6 e 6.7 em seguida dos gráficos apresentados, são mostrados os valores calculados neste trabalho, para as SCD's para o espalhamento inelástico por molécula do metano (CH_4).

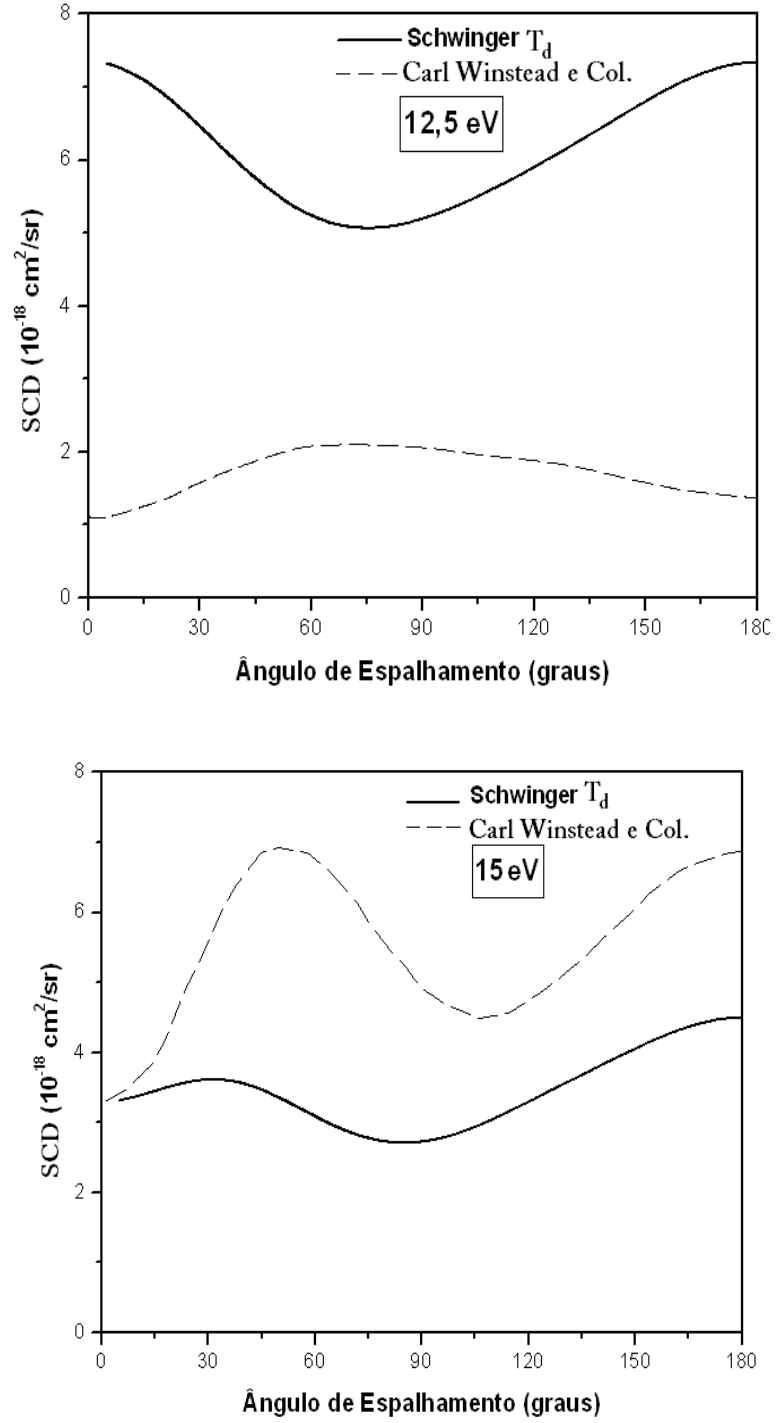


Fig. 6.8: Espalhamento inelástico $e^- - CH_4$, energia de impacto para 12.5 eV e 15 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 12$); Linha longa pontilhada, resultados obtidos por Carl Winstead e col. [84] a nível de dois canais, usando o Schwinger Multicanal, com ($\ell = 5$)

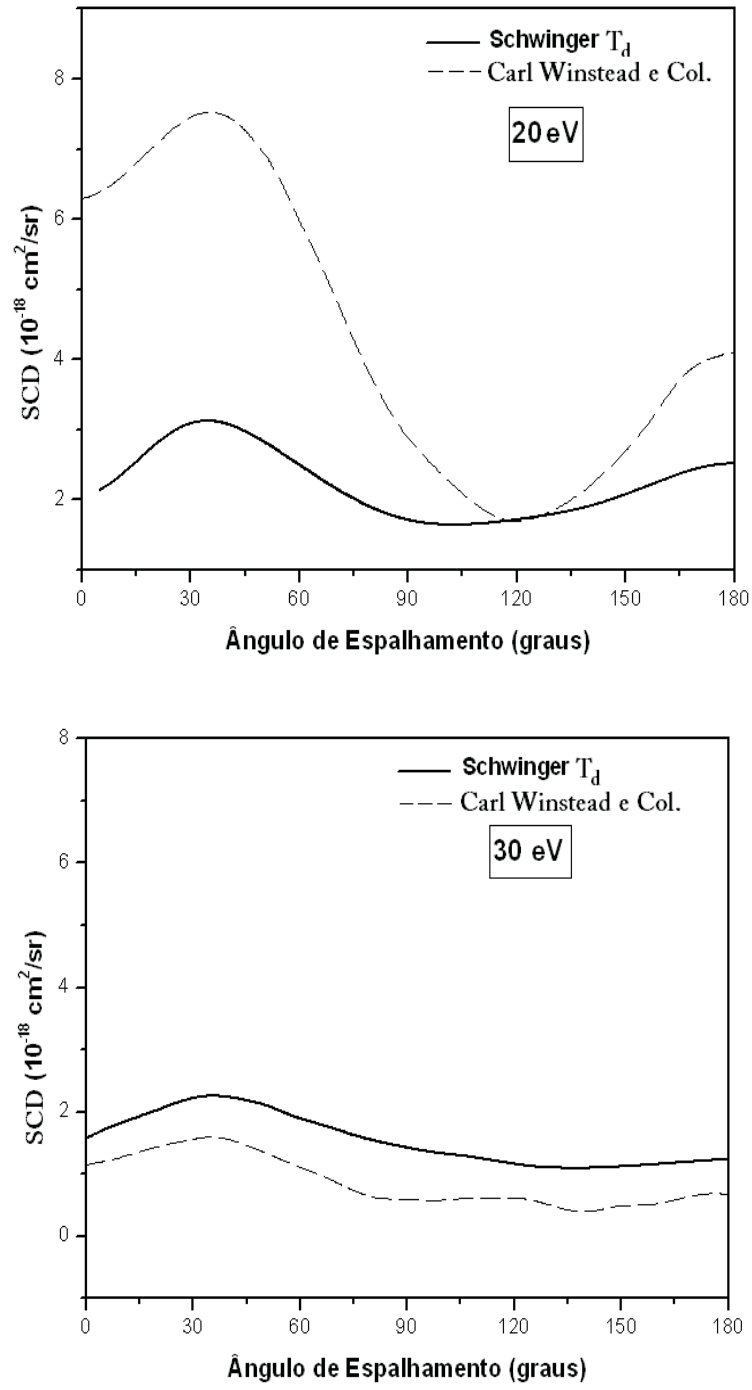


Fig. 6.9: Espalhamento inelástico $e^- - CH_4$, energia de impacto para 20 eV e 30 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 12$); Linha longa pontilhada, resultados obtidos por Carl Winstead e col. [84] a nível de dois canais, usando o Schwinger Multicanal, com ($\ell = 5$)

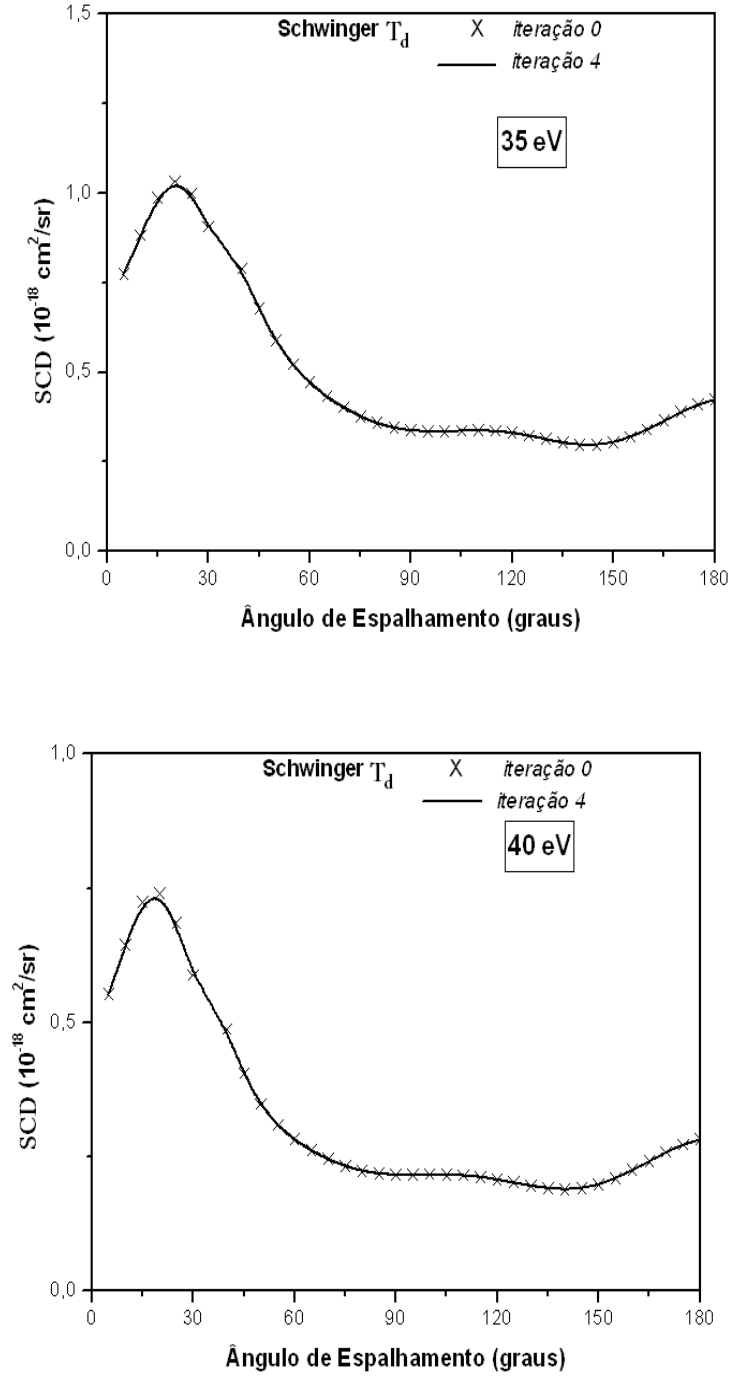


Fig. 6.10: Espalhamento inelástico $e^- - CH_4$, energia de impacto para 35 eV e 40 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 12$) iteração 4; Dados em X, resultados obtidos para iteração zero

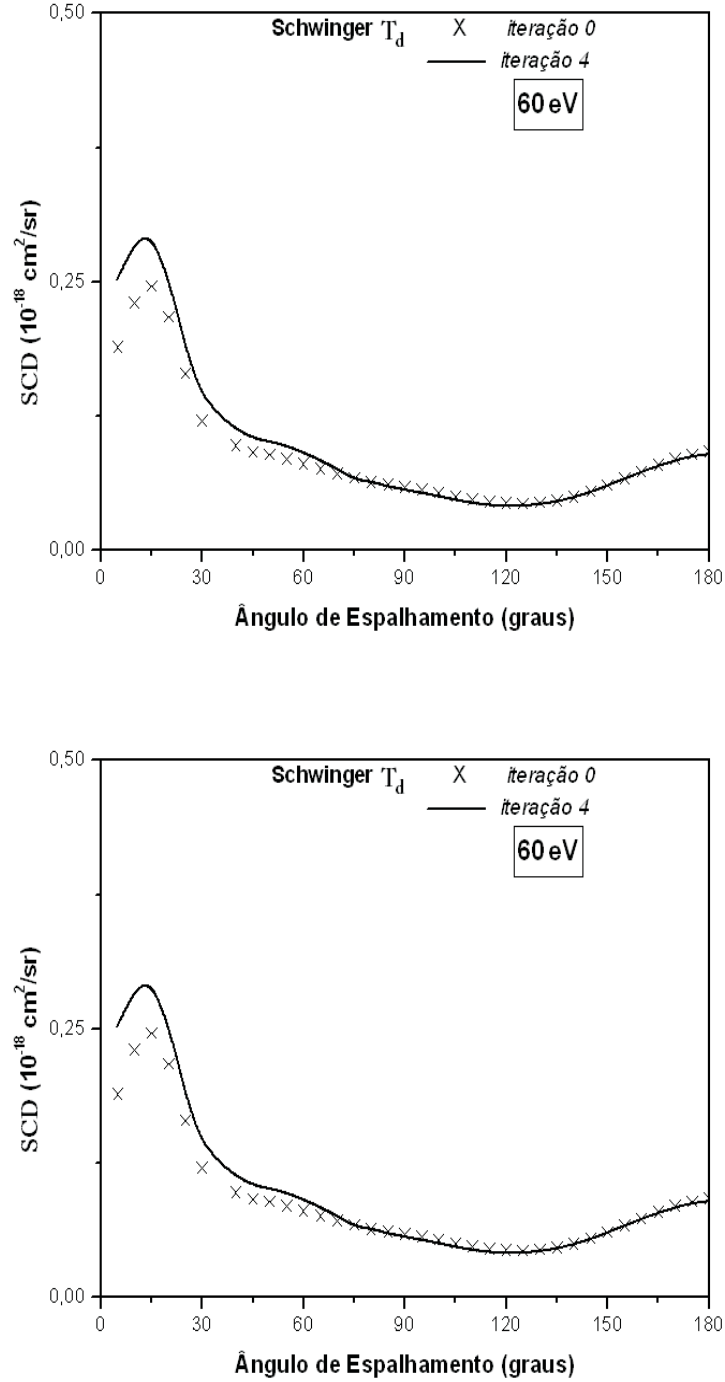


Fig. 6.11: Espalhamento inelástico $e^- - \text{CH}_4$, energia de impacto para 50 eV e 60 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 12$) iteração 4; Dados em X, resultados obtidos para iteração zero

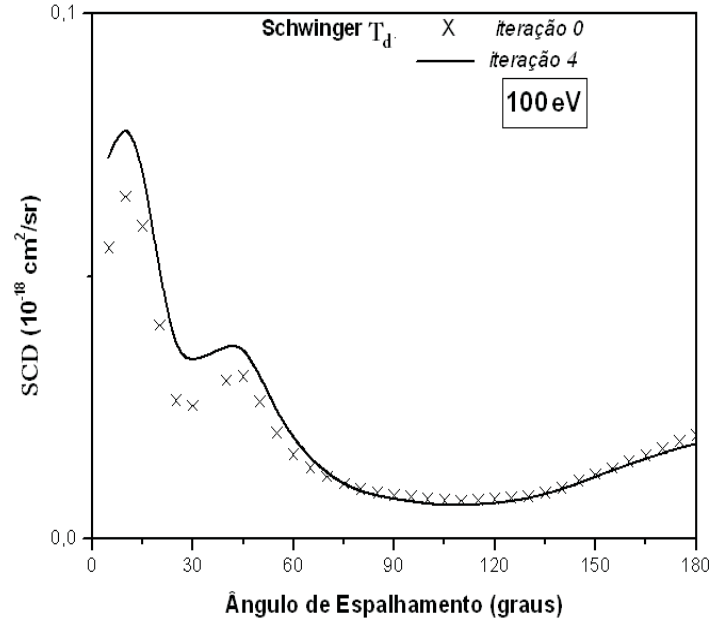
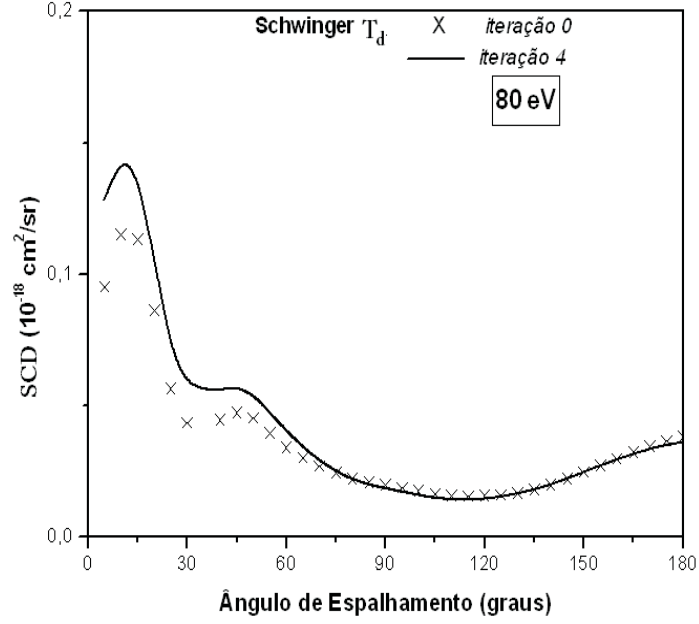


Fig. 6.12: Espalhamento inelástico $e^- - \text{CH}_4$, energia de impacto para 80 eV e 100 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 12$) iteração 4; Dados em X, resultados obtidos para iteração zero

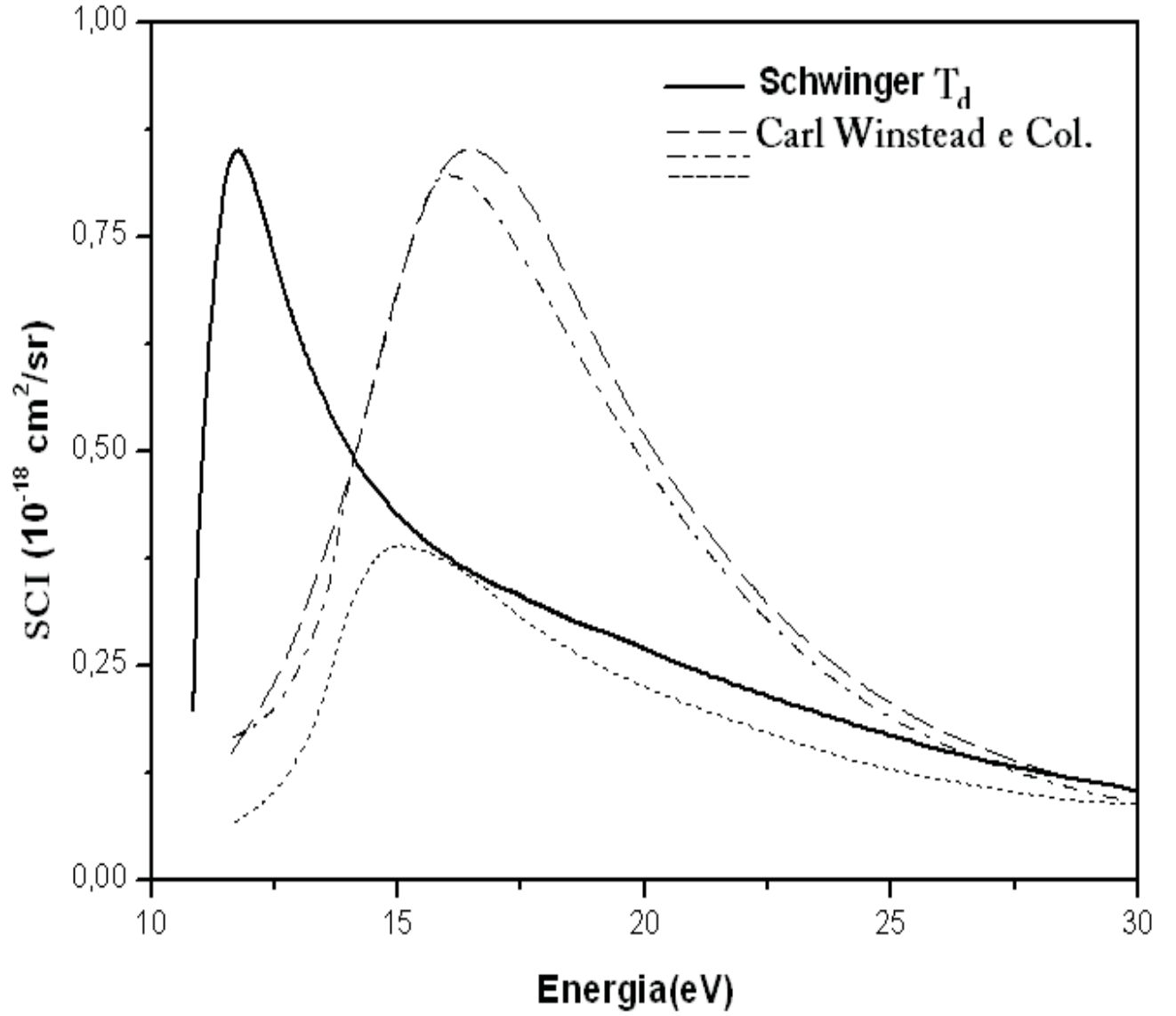


Fig. 6.13: Seção de choque integral para o espalhamento inelástico $e^- - CH_4$. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 12$); Dados de Carl Winstead e col. [84] (dois canais) Linha longa pontilhada, (três canais) linha seguida de ponto, e (sete canais) linha pontilhada, usando o Schwinger Multicanal, ($\ell = 5$)

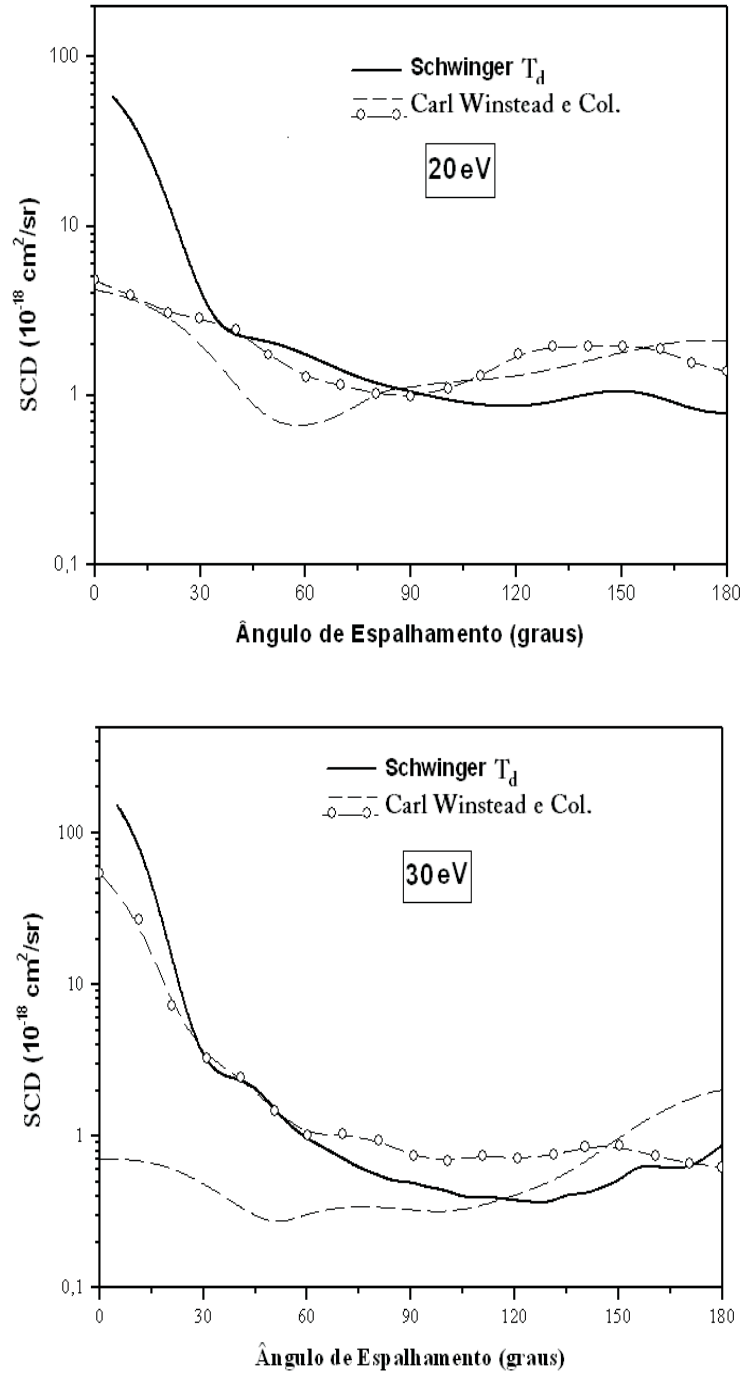


Fig. 6.14: Espalhamento inelástico Singleto $e^- - CH_4$, energia de impacto igual a 20 eV e 30 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 17$); Linha longa pontilhada (dois canais), e linha com círculo (sete canais) incluindo Born, resultados obtidos Carl Winstead e col. [84] usando o Schwinger Multicanal, ($\ell = 5$)

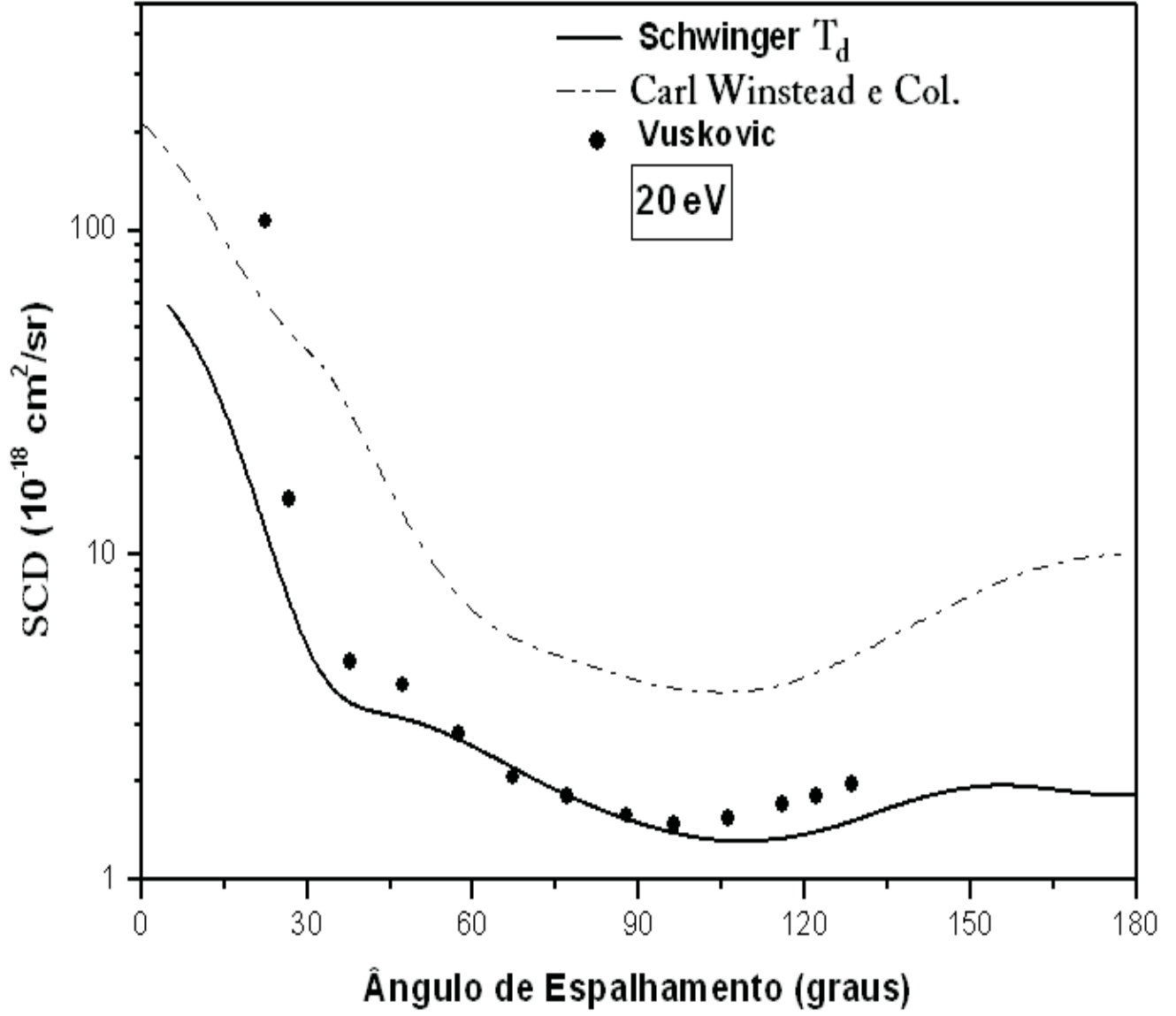


Fig. 6.15: Espalhamento inelástico $e^- - CH_4$ soma do estado Tripleto-Singlete, energia de impacto igual a 20 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 17$); Ponto e linha (sete canais) incluindo Born, resultados obtidos por Carl Winstead e col. [84] usando o Schwinger Multicanal, ($\ell = 5$), círculos cheios, dados experimentais obtidos da literatura [89].

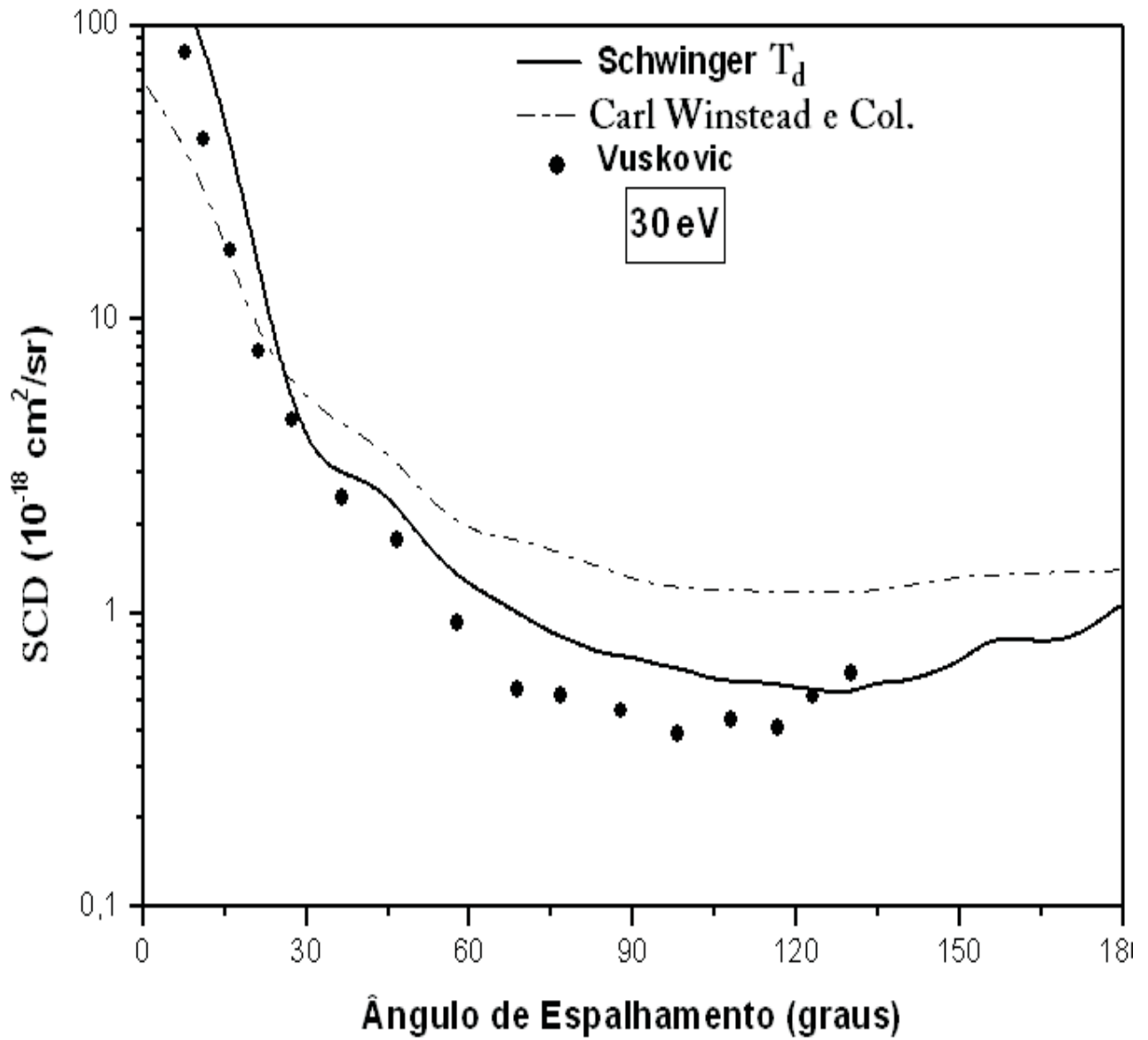


Fig. 6.16: Espalhamento inelástico $e^- - CH_4$ soma do estado Tripleto-Singlete, energia de impacto igual a 30 eV. Linha cheia, nossos resultados obtidos usando método variacional de Schwinger iterativo para alvos de simetria T_d com polarização ($\ell = 17$); Ponto e linha (sete canais) incluindo Born, resultados obtidos por Carl Winstead e col. [84] usando o Schwinger Multicanal, ($\ell = 5$), círculos cheios, dados experimentais obtidos da literatura [89].

Tab. 6.5: Nossos dados teóricos para SCD ($10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sr}$)
 espalhamento inelástico e^- - CH_4 (triplete) ($1t_2 \rightarrow 3sa_1$)

SCD				
Energia (eV)				
Ângulo ($^\circ$)	12.5	15	20	30
5	7,320198	3,3173276	2,1384946	1,1990357
10	7,234836	3,3712783	2,3100690	1,3418654
15	7,097905	3,4462610	2,5450160	1,5007030
20	6,917071	3,5239951	2,7861178	1,6052590
25	6,702363	3,5857055	2,9823598	1,6184549
30	6,465500	3,6162369	3,1016247	1,5453516
35	6,219042	3,6067449	3,1342943	1,4185680
40	5,975483	3,5555629	3,0888841	1,2757627
45	5,746370	3,4674303	2,9838012	1,1437633
50	5,541534	3,3516994	2,8394945	1,0341994
55	5,368559	3,2202272	2,6735442	0,9472893
60	5,232499	3,0854784	2,4991131	0,8781398
65	5,135844	2,9590964	2,3257123	0,8217295
70	5,078748	2,8509984	2,1607777	0,7752836
75	5,059378	2,7688547	2,0108698	0,7383698
80	5,074396	2,7178278	1,8819567	0,7116794
85	5,119454	2,7004719	1,7788750	0,6955231
90	5,189691	2,7167719	1,7044361	0,6887976
95	5,280190	2,7643663	1,6587280	0,6887433
100	5,386381	2,8389791	1,6390102	0,6914023
105	5,504348	2,9350652	1,6403324	0,6924908
110	5,631045	3,1679448	1,6567414	0,6884087
115	5,764363	3,2944132	1,6827418	0,6771739
120	5,903055	3,4227801	1,7145946	0,6590777
125	6,046497	3,5512405	1,7510710	0,6368503
130	6,194315	3,6790666	1,7934311	0,6151865
135	6,345922	3,8059820	1,8446166	0,5996708
140	6,500056	3,9314043	1,9078722	0,5953759
145	6,654397	4,0537898	1,9851766	0,6055430
150	6,805357	4,1702406	2,0759115	0,6307076
155	6,948118	4,2764857	2,1761339	0,6684540
160	7,076922	4,3672899	2,2786564	0,7137836
165	7,185599	4,4371753	2,3739498	0,7599739
170	7,268257	4,4813230	2,4516920	0,7997594
175	7,320014	4,4964320	2,5026355	0,8266469
180	7,337643	4,5110429	2,5203790	0,8361447

Tab. 6.6: Nossos dados teóricos para SCD ($10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sr}$)
 espalhamento inelástico e^- - CH_4 (singleto) ($1t_2 \rightarrow 3sa_1$)

SCD	
Energia (eV)	
Ângulo ($^\circ$)	20
5	58,47764
10	44,08745
15	28,11817
20	15,56698
25	7,845336
30	4,056169
35	2,628471
40	2,250664
45	2,159940
50	2,064682
55	1,918259
60	1,742846
65	1,565637
70	1,408038
75	1,280994
80	1,183968
85	1,109365
90	1,047954
95	0,993013
100	0,943993
105	0,904666
110	0,878363
115	0,864175
120	0,861534
125	0,875623
130	0,911376
135	0,962209
140	1,011168
145	1,045113
150	1,056797
155	1,038021
160	0,982953
165	0,904617
170	0,833511
175	0,791762
180	0,779623

Tab. 6.7: Nossos dados teóricos para SCD($10^{-18} \text{ cm}^2/\text{sr}$)
 espalhamento inelástico e^- - CH_4 (singleto) ($1t_2 \rightarrow 3sa_1$)

SCD	
Energia (eV)	
Ângulo ($^\circ$)	30
5	154,1135
10	99,90374
15	48,51680
20	18,49144
25	6,685144
30	3,207837
35	2,497779
40	2,383136
45	2,109837
50	1,562503
55	1,170553
60	0,955108
65	0,830876
70	0,719584
75	0,613202
80	0,558997
85	0,498282
90	0,497735
95	0,454710
100	0,439717
105	0,391983
110	0,392106
115	0,390833
120	0,375406
125	0,365893
130	0,358804
135	0,414316
140	0,410143
145	0,454490
150	0,503545
155	0,625840
160	0,634927
165	0,603390
170	0,615912
175	0,710041
180	0,872216

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, nossas boas expectativas a respeito da utilização pela primeira vez, do método variacional de Schwinger iterativo seguido do método das ondas distorcidas ambos adaptados para moléculas não planares pertencentes ao grupo puntual C_{2v} , na geração de dados confiáveis no estudo das seções de choque elásticas e inelásticas, obtidas por espalhamento de elétrons sobre um alvo molecular poliatômico não planar pertencente ao grupo puntual de simetria T_d foram confirmadas. De forma inédita foi usada a simetria C_{2v} adaptadas nos pacotes computacionais para compor a simetria T_d da molécula do metano CH_4 .

A opção pelo método das ondas distorcidas foi feita devido ao fato de que é um método que já tem sido aplicado com sucesso em alvos moleculares menores que possuam uma certa simetria. Outro fator bastante atrativo é de que o método pode ser aplicado com relativo baixo custo computacional. Os resultados conseguidos neste trabalho a nível de dois canais desacoplados, são comparáveis ou até melhores aos dos métodos multicanais, mesmo quando comparados à nível de dois, três ou sete canais acoplados, como mostrado nos gráficos da secção de resultados deste presente estudo. Outro fator é de que o método já possui um formalismo matemático bastante sólido e confiável e sua adaptação não apresenta muitas complicações.

Até o presente momento, são restritos os resultados das seções de choque diferencial inelástica da molécula de metano obtidas por impacto eletrônico, tanto experimentais quanto teóricos, reportados na literatura. A respeito deste fato, podemos ressaltar que parte da grande dificuldade no estudo da excitação da molécula de metano, é decorrente da

própria simetria T_d da molécula CH_4 , que por consequência leva a dificuldades na obtenção de medidas experimentais exatas que poderiam reportar melhor os efeitos no fenômeno de espalhamento eletrônico inelástico para esta molécula. Neste trabalho, durante o estudo do espalhamento inelástico do CH_4 uma das dificuldades encontradas, diz respeito a concordância dos dados experimentais e teóricos do limiar de excitação do metano, onde por exemplo, na literatura os experimentos mostram energias de excitação por impacto eletrônico com energias na faixa entre 9.65 eV e 10.33 eV [13, 14]. Fato este derivado dos estados dissociativos do metano no limiar da excitação. Neste trabalho comparamos nossos dados obtidos com os dados do único trabalho teórico publicado na literatura que pudemos encontrar, o de Carl Winstead e col. [84] e com um dos poucos dados experimentais para excitação da molécula de metano [89]. No artigo usado como referência para comparação dos nossos dados, os autores usaram o Schwinger Multicanal, um fator positivo deste método, é a possibilidade de poder levar em consideração mais canais acoplados nos cálculos envolvidos. No estudo feito pelos autores para a excitação do metano foram usados nos cálculos, dois, três e sete canais respectivamente. No entanto podemos citar algumas restrições para este método. Primeiro, o método não é iterativo, quer dizer que depende de uma escolha muito feliz, das bases que irão ser usadas nos cálculos que fornecem as funções de onda que irão descrever o alvo molecular. Outro fator é o alto custo computacional envolvido neste método, por exigirem um grande número de ℓ 's nas expansões, bem como o crescente esforço computacional à medida que se incluem mais canais. O tempo computacional gasto, à medida que se incluem mais canais, cresce exponencialmente, o que pode inviabilizar tais cálculos.

Nossas SCD's, obtidas para baixas energias, até aproximadamente 20 eV para o estado tripleto, apresentam um deslocamento em magnitude, em relação aos dados mostrados na literatura, devido ao fato de que os pontos de máximo nas SCI's estarem deslocados. Porém a forma das curvas obtidas estão de bom acordo com os dados gerados por Carl Winstead e col. [84], publicados há mais de uma década atrás. Estas diferenças decrescem à medida que a energia de impacto aumenta. A partir de 20 eV

tanto para tripleto quanto para singleto ocorre uma boa concordância entre os dados comparados. Este fato é bastante animador e sugere, que o método aqui empregado, é realmente promissor para o estudo de moléculas não planares, principalmente pela simplicidade e baixo custo computacional em comparação com outros métodos, podemos citar o trabalho teórico usado como referência [84]. Nos gráficos onde temos a soma dos estados tripleto-singleto, tanto para 20 eV e 30 eV, pode-se ver que nossos dados estão de melhor acordo com os dados experimentais tanto na forma da curva quanto na tendência dos pontos, do que os obtidos por Carl e col. Infelizmente a falta de dados experimentais e teóricos, para energias mais altas, torna uma comparação mais quantitativa inviável.

Vale ressaltar que desde a publicação deste trabalho citado como referência, nenhum outro trabalho teórico foi feito a respeito da excitação eletrônica para o metano. Outro fato que podemos ressaltar, é de que os dados que geramos são facilmente reproduzíveis visto o baixo custo computacional envolvido.

Como perspectivas para futuros trabalhos nesta linha de estudo, envolvendo excitação eletrônica de moléculas que possuam simetria não planares ou redutíveis a esta, pretendemos estender os pacotes modificados, utilizando a primeira aproximação de Bohr completa para completar a amplitude de espalhamento, pelo fato da convergência muito lenta na expansão de ondas parciais quando a excitação for do tipo singleto-singleto. Vamos também aplicar a mesma técnica usada na composição da simetria T_d , via simetria C_{2v} para outras moléculas tetraédricas que possam ser tratadas desta mesma forma como por exemplo; CH_3CL , CCL_4 , NH_4 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Czyzak S. L. in *Nebulae and Interstellar Matter*, Eds. Middlehurst B. M. and Allen L.H. *University of Chicago Press*, p.403(1969),.
- [2] Corney A. in *Atomic and Laser Spectroscopy*, *Clarendon Press, Oxford (1977)*.
- [3] *Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunitities and Technological Challenges*, Plasma Science Committe, Board on Physics and Astronomy, Committee on Plhysical Science, Mathematics and Applications, National Reseach council, *National Academic Pres, Washington D.C., Wiley, New York, (1979)*
- [4] "Special Topics", Volume IV em *Applied Atomic Collision*, Eds.Massy, H.S.W. McDaniel, E. W. e Bederson, B., *Academic Press, New York, (1982)*
- [5] Meneses G. D., Lee M-T, Michelin S. E., Brescansin L. M., Machado L. E., *J. Phys. B: At. Mol. Ot. Phys. 26 L477(1993a)*.
- [6] Meneses G. D., Lee M-T, Michelin S. E., Brescansin L. M., Machado L. E. and Csanak G. *Phys. Rev. Lett. 71 1701(1993b)*.
- [7] Andersen N., Gallagher J. W. and Hertel I. V., *Phys. Rev. A 41 4740(1988)*.
- [8] Michelin S. E., Kroin T., Falck A. S., y Castro E. A. Pessoa O., Oliveira H. L. and Lee M-T, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 36 1525 (2003a)*.
- [9] Pauxat F., Ridard J. and Levy B. , *Mol. Phys. 23, 1163 (1972)*.
- [10] Gordon M. S. and Caldwell J. W. , *J. Chem. Phys. 70, 5503 (1979)*.

- [11] Gordon M. S., *Chem. Phys. Lett.* 44, 507 (1976).
- [12] Pang K. D., Ajello J. M., Franklin B. and D. E. Shemansky, *J. Chem. Phys.* 86 2750 (1987).
- [13] Harshbarger W.R. and Lassettre E. N. *J. Chem. Phys.* 58, 1505 (1972).
- [14] Dillon M. A. , Wang R.-G. and Spence D. *J. Chem. Phys.* 80, 5581 (1984).
- [15] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [16] Granovsky, A. A.; <http://classic.chem.msu.su/gran/gameess> (2000)
- [17] Schmidt M. W. et al, *J. Comput. Chem.* 14, 1347 (1993).
- [18] Joachain, C. J. ; *Quantum Collision Theory*, north-holland (1987)
- [19] Bransden, B.H. e Joachain, C. J. ; *Physics of atoms and molecules*, Longman, (1983)
- [20] Born, M. e Oppenheimer, J.R.; *Ann. Physik*, 84, 457 (1927)
- [21] P. G. Burke and Joachain, Theory of Electron Collisions. Part 1: Potential Scattering; *Plenum Press, New York* (1995)
- [22] S. Geltman, Topics in Atomic Collision Theory; *Academic Press, New York* (1969.)
- [23] Child, M. S., Molecular Collision Theory; *Dover Publications, New York*, (1974)
- [24] Mott N. F., Massey H. S. W., Theory of Atomic Collisions.; *Oxford University Press, Oxford* (1965)
- [25] Lippmann B.A. and J. Schwinger , "Variational principles for scattering processes. I"; *Phys. Rev*, v. 79, 469-480 (1950)
- [26] Mcweeny, R.: Sutcliffe, B.T; *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, London, *Qcademic Press*, 690p, (1969)

- [27] Parr, R. G. ; *The Quantum Theory of Molecular Eletronic Structure*, New York, Benjamin, (1963)
- [28] Fock, V. Näherungsmethode Zur Lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Z.Phys.*, v.61, p.126-148, (1930)
- [29] Faisal F. H. M. ; *J. Phys., B*, v.3, p.636-40 (1970)
- [30] Harris F. E. and Michels H. H. ; *J. Chem. Phys.*, v.43, p.165-9 (1965)
- [31] P. G. Burke and Sinfailam A. L. ; *J. Phys. B*, v.3, p.641-59 (1970)
- [32] Pardial N. T. and Norcross D. W. ; *Phys. Rev A*, v.29, 1742 (1984)
- [33] Burke P.G., *Potential Scattering in Atomic Physics*, Plenum Press, New York (1977)
- [34] Shimamura e K. Takayanagi, *Electron-Molecule Collisions*, Plenum Press, New York (1984)
- [35] Lucchese R.R., Raseev G. , and McKoy V. *Physical Review A*, 25 (1982) **2572**
- [36] Lucchese R.R. and McKoy V. *Physical Review A*, 21 (1982) **112**
- [37] Lee M.-T. , Brescansin L.M. , Lima M.A.P. , Machado L.E. and Leal E.P. *J. Phys. B: At. Mol. Phys*, 23 (1990) **4331**
- [38] Brescansin L.M. , Lima M.A.P. , L.E. Machado and Lee, M.T. , *Braz. J. Phys*, 22 (1992) **221**
- [39] Machado L.E. , Lee, M.T., Brescansin L.M. , Lima M.A.P. and McKoy V. *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 28 (1995) **467**
- [40] Machado L.E. , Leal E.P., Lee M.T. and Brescansin L.M. , *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 37 (1995) **335**
- [41] Watson D.K. and McKoy V. *Phys. Rev. A* 20 (1979) **1474**

- [42] Watson D.K. , Lucchese R.R. and McKoy V. *Phys. Rev. A* 24 (1981) **770**
- [43] Machado, L.E., Brescansin, L.M., Lima, M.A.P., Braunstein, M. and McKoy, V. *J.Chem.Phys*, V.92(4), 2362, (1990).
- [44] Machado, L.E., M.T. Lee and Brescansin, L.M. *Brazilian of J. Phys*, no.2 111, (1998).
- [45] Kohn W. and Sham L.J. *Phys. Rev.* 140 (1965) **A1133**
- [46] Burke P.G., Chandra N. and Gianturco F.A. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 5 (1972) **2212**
- [47] M.T. Lee, and McKoy, V.; *J.Phys.B*, v.15, 3971 (1982)
- [48] Michelin S. E., A. de Campos., L.S.S. da Silva., A. S Falck ., y Castro E. A. Pessoa O., Oliveira H. L. and Lee M-T, *Chemical Phys.* 293 365 (2003).
- [49] Fliflet, A. W. and McKoy, V.; *Phys.Rev A*, v.21, 1863 (1980)
- [50] A.R. Edmonds in "Angular Momentum in Quantum Mechanics", second edition - New York (1960)
- [51] Siegel J. Dill D, and J.L. Dehmer, *Phys.Rev,A* V.17, 2106, (1978).
- [52] Michelin S. E, Arretch F, Mazon K T , Piacentini J J , Marin A , Oliveira H L , Travessini D , Lee M-T , Iga I and Fujimoto M M *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 40, 4333 (2007)
- [53] Nascimento E. M., Ribeiro E. M. S., Brescansin L. M., Lee M .T. e Machado L. M., *J. Phys. B* 36, 3621 (2003).
- [54] Ribeiro E.M.S, Machado L.E., Brescansim L.M., *Comp. Phys. Comm.* 136, 117-125 (2001).
- [55] Froese-Fisher C, *The Hartree-Fock Methods for Atoms*, John Wiley and Sons.; New York, 1ª Edição, (1997).
- [56] Dunning, T. H *J.Chem.Phys*, V.53(7), 2823, (1970).

- [57] Dunning, T. H *J.Chem.Phys*, V.55(2), 716, (1971).
- [58] C.C.J. Roothaan, *Phys.*23, 69 (1951).
- [59] Horáček J. and Sasakawa T, Method of continued fraction with application to atomic physics I;*Phys.Rev*, v.28,2151,(1983)
- [60] Znojil M.;*Phys.Rev,A* v.30,2080,(1984)
- [61] Meyer H. D, Horáček J. and Cederbaum L. S.;*Phys.Rev,A* v.43,3587,(1991)
- [62] Makowski A. J, Raczynski A., Staszewska G.;*J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* v.19, 3367,(1985)
- [63] Makowski A. J, Raczynski A. Staszewska G.;*Phys.Rev,B: At. Mol. Opt. Phys.* v.19, 3367,(1986b)
- [64] Lee M. -T, Fujimoto M.M., and Iga I.;*J. Mol. Struct. (Theochem)*. 432,197-209(1998)
- [65] Lee M. -T, Fujimoto M.M.,Kroin T., and Iga I.;*J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.* v.29,L425-L431(1996)
- [66] Lee M. -T, Iga I,Fujimoto M.M.,and Lara O.;*J. Phys.B: At. Mol. Opt. Phys.* v.28,L299-L304(1995)
- [67] Lee M. -T, Iga I,Fujimoto M.M.,and Iga I.;*J. Mol. Struct. (Theochem)*. 394 , 117-125(1997)
- [68] Christophorou L. G., Olthoff J. K. and Rao M. V. V. S.;*J. Phys. Chem.* V.25, 1341 ,(1996)
- [69] Deng Lian-Zhong., Fu Guang-Bin and Yin Jian-Ping;*Chinese Phys. B* . V.18, 149 ,(2009)
- [70] Martin J. P., Erik K D, Stephan P. A. S, Jens O.;*Theor Chim Acta.* V.89, 323 ,(1994)

- [71] Andrzej M K and Czeslaw Sxmytkowski;*J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys. V.28, 1593*, (1995)
- [72] Berry R.J., Ehlers C.J, Burgess Jr D.R., Zachariah M.R. Marshall P.J. *Phys. Chem. Letters A 269, 107* (1997).
- [73] Toby D. H.,Lutz B, Thomas J C.*Chemical Letters. 305, 348* (1999).
- [74] H. Tanaka., T. Masai. T. Nishimura, and Y. Itikawa,*J. Phys. Rev. A 56, R3338* (1997).
- [75] Cho H., Park Y. S, Castro E. Ay, de Souza G. L. C. Iga I, Machado L. E, Brescansin L. M, and Lee M-T.*J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys. V.41, 045203, (2008).*
- [76] Betttega M. H. F, Varella M. T. do N, and Lima M.A.P. *Phys. Rev. A V.68* (2003) **012706**
- [77] Machado L. E, Brescansin L. M, and Lee M-T.*Brazilian of J. Phys, V.32, no. 3 804,* (2002).
- [78] T.W. Shyn., T.E. Cravens,*J. Phys. Rev. B 23, 293* (1990).
- [79] Boesten, L. and Tanaka, H. *J.Chem. B: At. Mol. Opt Phys. V.24, 821, (1991).*
- [80] Japan Technical Information Service, Plasma Reactions and Their Applications (ASM International, Metals Park, Ohio, 1988).
- [81] Reeburgh, W. S. *Global Methane BiogeochemistryPublication: Treatise on Geochemistry,Elsevier* (2003)**65-89**
- [82] Nishimura T. and Itikawa Y.*J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys. V.27, 2309, (1994).*
- [83] Landolt Börnstein: *.Zahlenwerte und Funktionen . V.1, part 3 (Berlin: Springer Verlag) 511, (1951).*
- [84] Carl W., Qiyan Sun, Mckoy M and Lima M.A.P.*J. Chem. Phys. V.98, 2132, (1992).*

- [85] Atkins, Child, and Phillips: Tables for Group Theory: www.oup.com/uk/orc/bin/9780198700722/01student/tables/ Oxford University Press, (2006).
- [86] José J. C. T. Dias *Publicação: Espectroscopia Molecular, Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Editor F. C. GULBENKIAN (1986).
- [87] Peter Atkins, Tina Overton, Jonathan Rourke, Mark Weller and Fraser Armstrong. *Inorganic Chemistry. Ed. 4*, Oxford University Press (2006).
- [88] Hollas, J.M. and Wiley, C.J. *Of Mol. Structure. V.161*, 350, (1987).
- [89] Vuskovic L. and Trajmar S.J. *Chem. Phys. V.78*, 4947, (1983).